KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER — MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF — FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 172 | September 1960 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere an der Universität Marburg/Lahn

Dick, Willi und *F. H. Müller*, Kalorimetrische Messungen der thermischen Effekte bei Dehnung von Kautschuk (mit 32 Abbildungen und 2 Tabellen) 1

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich) und dem Institute for Rubber Research and Development Bogor (Indonesien)

Kratky, O. und *H. Sand*, Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Naturkautschuklösungen (mit 20 Abbildungen in 24 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 18

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

Zahn, Helmut und *Dieter Wegerle*, Kollagenuntersuchungen. 3. Mitteilung: Reaktionen mit p,p′-Difluor-m,m′-Dinitro-Diphenylsulfon (mit 2 Abbildungen und 6 Tabellen) 29

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt

Hellwege, K. H. und *G. Langbein*, Veränderung der dielektrischen Daten von Polyäthylenterephthalat beim thermischen Abbau und während der Kristallisation (mit 8 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen) 44

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 77 Abbildungen in 86 Einzeldarstellungen und 11 Tabellen — Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Physikalischen Labor der Farbenfabriken Bayer AG., Uerdingen

Kämpf, G., Zur Ausbildung morphologischer Strukturen am Polykohlensäureester des 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-Propans (Polycarbonat) (mit 10 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen) . 50

Aus dem Agrikulturchemischen und bodenkundlichen Institut der Universität Göttingen

Scheffer, F. und *W. Kroll*, Untersuchungen über den oxydativen Abbau einer synthetischen Huminsäure in Gegenwart von amorpher Kieselsäure und Quarz (mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle) 55

László, Z. (Budapest, Ungarn), Die Untersuchung der Molekülorientierung an elektrisch geladenen Oberflächen (mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle) 63

Buchbesprechungen 65

Zur Besprechung eingegangene Bücher 67

Referate 67

FREIBERGER LEHRBRIEFE

Prof. Dr.-Ing. W. Mannchen – Dr. A. Wibranetz

Kolloidchemie

107 Seiten – 58 Abbildungen
Bestell-Nr. 10085 — StBr 3,50 DM

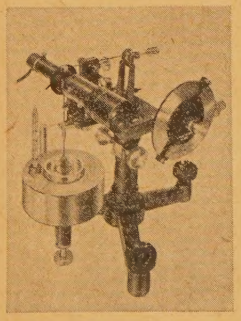
Prof. Dr.-Ing. W. Mannchen – Dr. A. Wibranetz

Elektrochemie

142 Seiten – 40 Abbildungen – 30 Tabellen
Bestell-Nr. 10098 — Mattgewebe 6,40 DM

Zu beziehen durch den Buchhandel. Bitte fordern Sie unser ausführliches Gesamtverzeichnis an.

Bergakademie Freiberg - Hauptabteilung Fernstudium
Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte de Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: Das Relaxationsverhalten der Materie

2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 165)*
IV, 142 Seiten mit 149 Abbildungen. 1959. Kart. DM 20,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 172 | September 1960 | Heft 1

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere an der Universität Marburg/Lahn

Kalorimetrische Messungen der thermischen Effekte bei Dehnung von Kautschuk

Von Willi Dick und F. H. Müller

Mit 32 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 2. Juni 1960)

Einleitung

Das Auftreten von Wärmetönungen bei elastischen Verformungen von festen Körpern ist schon seit langem bekannt. Im Jahre 1857 fand *Joule* in Anlehnung an den von ihm bei Gasen gefundenen *Joule-Thomson*-Effekt bei der Untersuchung von festen Stoffen starke Unterschiede in Bezug auf ihr thermisches Verhalten bei Deformation. Er stellte fest, daß bei der elastischen, reversiblen Dehnung von Metallen eine Abkühlung des Probekörpers auftritt, während Naturkautschuk bei mittleren und starken Dehnungen eine Erwärmung zeigt. Diese sogenannten thermoelastischen Effekte fanden durch die Anwendung des *Le Chatelier-Braun*schen Prinzips ihre thermodynamisch-phänomenologische Deutung. Da Metalle im allgemeinen einen positiven Temperaturausdehnungskoeffizienten zeigen, ist nach diesem Prinzip bei der Dehnung eine Abkühlung und bei der Entspannung eine Erwärmung zu erwarten[1]). Der Temperaturausdehnungskoeffizient von Naturkautschuk ist aber im vorgedehnten Zustand negativ, d. h. bei Temperaturerhöhung tritt eine Verkürzung des Probekörpers auf; bei der weiteren Ausdehnung eines bereits vorgespannten Kautschukbandes muß sich also eine Erwärmung, bei der Entlastung eine Abkühlung ergeben. Die ersten richtigen Ansätze zu einer Erklärung dieses vom Regelfall abweichenden Verhaltens wurden zuerst von *Wöhlisch* (1), *K. H. Meyer* (2) u. a. etwa im Jahre 1935 gebracht.

Problemstellung

Wendet man die allgemein gültige thermodynamische Beziehung

$$F = U - TS \qquad [1]$$

auf die isotherme, reversible Deformation eines elastisch dehnbaren Körpers an, wobei Volumenänderungen zunächst vernachlässigt werden sollen, so ergibt sich für die Rückstellkraft bei einer bestimmten Dehnung

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = f(T, l)\,. \qquad [2]$$

Die Rückstellkraft läßt sich also in zwei Anteile aufteilen:

1. in einen „energieelastischen" Anteil:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T,$$

2. in einen „entropieelastischen" Anteil[2]):

$$-T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T.$$

Während einer reversibel und isotherm durchgeführten Deformation auftretende Wärmezufuhren oder -abgaben können danach ihre Ursache nur in einer Änderung der Entropie des betrachteten Probekörpers haben, wenn man Phasenübergänge bzw. die Neubildung von Phasen aufgrund der Deformation ausschließt. Da bei der Dehnung einer Kautschukprobe Wärme abgegeben wird, muß nach der angegebenen Beziehung mit steigendem Dehnungsgrad die Entropie der Probe abnehmen.

Aus $\Delta Q < 0$ folgt:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} < 0\,;$$

daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T < 0\,.$$

Ferner sollte nach Gl. [2] die Rückstellkraft proportional mit der Temperatur ansteigen. Nach Messungen von *K. H. Meyer* (4) u. a. ist dies tatsächlich in einem begrenzten Temperaturbereich der Fall. Eine

*) D 4, 1960.

[1]) Vergl. auch: *F. H. Müller* und *Ad. Engelter* (3).

[2]) Die Ausdrücke „energieelastisch" und „entropieelastisch" haben sich aufgrund der bei Naturkautschuk vorliegenden Verhältnisse gebildet und eingebürgert. Von Entropieelastizität spricht man im allgemeinen *nur* dann, wenn beim Dehnen eine Erniedrigung der Entropie eintritt.

Änderung der Entropie bei der Dehnung eines kautschukelastischen Materials ist also zu einem wesentlichen Anteil für die Entstehung der Rückstellkraft verantwortlich.

Die statistische Theorie der Kautschukelastizität baut auf diesen thermodynamisch-phänomenologischen Ergebnissen auf. In ihren ersten Ansätzen (*W. Kuhn* (5)] geht sie von der idealisierten Voraussetzung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$$

aus und leitet die bei der Dehnung auftretende Rückstellkraft aus der aufgrund von statistischen Betrachtungen berechneten Entropieänderung ab. Eine Änderung der Inneren Energie der Probe wird nur für den Endbereich der Dehnung ins Auge gefaßt [*W. Kuhn* (6)]. Durch die Berücksichtigung der sehr kleinen, bei der Dehnung auftretenden Volumenänderungen gelang es zuerst *K. H. Meyer* (7), auch für den Anfangsbereich der Dehnung einen geringen Anteil der Rückstellkraft auf Änderungen der Inneren Energie des Probekörpers zurückzuführen. Die meßtechnische Erfassung dieses Volumeneffektes (ungefähr 0,02% für eine Dehnung um 100%) ist jedoch mit sehr hohen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, und es liegen unseres Wissens zur Zeit keine befriedigenden Angaben darüber vor.

Der experimentelle Nachweis der Gültigkeit der statistischen Theorie der Kautschukelastizität geschah bisher über die Nachprüfung einer Folgerung, nämlich durch Beobachtung der Zugkraft als Funktion der Temperatur. Experimentell treten hierbei erhebliche Schwierigkeiten auf (s. später).

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, aufgrund von unmittelbaren *kalorimetrischen* Messungen bessere quantitative Einblicke in die Aufspaltung der Rückstellkraft einer gedehnten Kautschukprobe in energie- bzw. entropieelastische Anteile zu gewinnen. Wie aus Gl. [2] hervorgeht, muß für den Fall $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$ (und v = konst.) die gesamte zur isothermen, reversiblen Dehnung aufgewendete Arbeit in Form von Entropieänderungen in das Material eingehen und somit mit ihrem vollen Betrag als äquivalente Wärmemenge vom Probekörper abgegeben werden. Die kalorimetrische Erfassung dieses Wärmebetrags und der Vergleich mit der zu der Dehnung aufgewendeten mechanischen Arbeit läßt also die anteilmäßige Aufteilung der Rückstellkraft in entropie- bzw. energieelastische Anteile unmittelbar erkennen und somit abschätzen, inwieweit obige idealisierte Voraussetzung $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$ ihre Berechtigung hat.

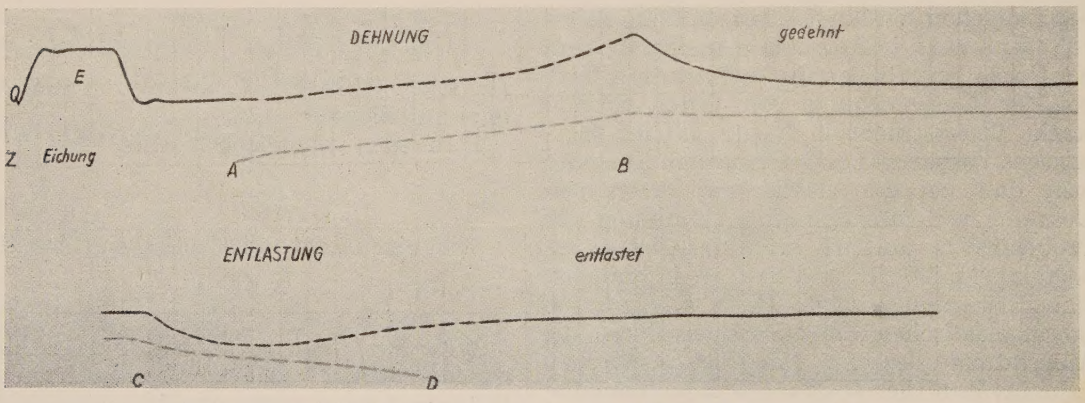


Abb. 1. Dehnung und Entlastung einer technischen Kautschukprobe. (Näheres s. Text)

Experimenteller Teil

a) Vorbemerkung

In der Promotionsarbeit von *Ad. Engelter* (8) ist die Dehnung einer technischen Kautschukprobe kalorimetrisch durchgemessen worden. Abb. 1 zeigt die gefundene Kurve.

Die Probe wurde mit konstanter Geschwindigkeit bis zu einem α-Wert von 2,5 gedehnt[3]). Die oberen Kurven der beiden Registrierstreifen geben den von der Probe ausgehenden Wärmestrom $\dot{q}$ wieder, die unteren Kurven den Kraftverlauf. Von $\alpha = 2$ an tritt eine deutliche Erhöhung der Steigung der $\dot{q}$-Kurve ein. Es ist dies auf das Auftreten von Kristallisation zurückzuführen. Für die Gesamtdehnung wurde eine mechanische Arbeit von 261 mcal aufgewendet, während die Wärmeabgabe 352 mcal betrug. Für die Arbeit und die aufgenommene Wärmemenge bei der Entlastung liegen die Verhältnisse analog, d. h. es wird mehr Wärme

[3]) $\alpha = \frac{\Delta l}{l_0}$; l_0 = Anfangslänge der Probe.

aufgenommen, als Arbeit abgegeben wird. Beide Effekte sind auf das Auftreten von Kristallisationserscheinungen zurückzuführen. Die Gesamtsumme aller bei diesem „Kreisprozeß" ausgetauschten Wärmemengen und mechanischen Arbeiten ist jedoch gleich Null, wenn man die durch Relaxationseffekte bedingten Änderungen der Kraft im gedehnten Zustand mit in Rechnung stellt.

Eine experimentelle Untersuchung über den Einfluß von entropie- und energieelastischen Effekten auf die Rückstellkraft einer Probe mit Hilfe kalorimetrischer Messungen muß Störeffekte, wie sie durch die Kristallisation gegeben sind, zu vermeiden suchen und sich deshalb bei der Untersuchung von Naturkautschuk auf den von Kristallisationserscheinungen freien Anfangsbereich der Dehnung beschränken. Auch ist es gerade der Anfangsbereich der Dehnung (bis zu $\alpha = 2$), für welchen die statistische Theorie der Kautschukelastizität die Gültigkeit der Annahme $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$ beansprucht[4]). Eine Aussage über das Verhältnis von abgegebener (bzw. aufgenommener) Wärme zur aufgewendeten (bzw. abgegebenen) mechanischen Arbeit ist aber aus Abb. 1 nur für den Gesamtverlauf von Dehnung bzw. Entlastung zu gewinnen. Dies wird klar, wenn man berücksichtigt, daß zwar die mechanische Arbeit bis zu jedem Punkt der jeweiligen Dehnung aus dem Kraft-Weg-Diagramm durch Integration gewonnen werden kann, nicht aber die bis zu diesem Zeitpunkt aufgrund der Verformung freigesetzte Wärme, da eine zeitliche Zuordnung von Arbeit und Wärme wegen der schlechten Wärmeableitung aus der Probe nicht ohne erhebliche Schwierigkeiten möglich ist[5]).

Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit diskontinuierliche, stufenweise Verformungen von Kautschukproben vorgenommen. Nur mit Hilfe einer solchen differentiellen Methode ist es möglich, störende Zeiteffekte weitgehend auszuschalten und die bei einer jeweiligen Verformung freigesetzte Wärmemenge quantitativ zu erfassen und mit der mechanischen Arbeit in jeder einzelnen Stufe zu vergleichen. Die für diese Meßmethode notwendigen experimentellen Voraussetzungen sollen in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

b) Beschreibung des Kalorimeters

Die bei Dehnung bzw. Entlastung der Kautschukproben auftretenden Wärmetönungen wurden auf der Grundlage eines in der Promotionsarbeit von *Ad. Engelter* (8) beschriebenen Millikalorimeters gemessen. Hier soll nur kurz das Prinzip des Meßverfahrens beschrieben werden.

Die zu untersuchende Meßprobe befindet sich in einem luftgefüllten, etwa 30 cm langen Rohr von 5 cm Durchmesser und kann mit Hilfe eines Drahtes von außen gedehnt werden. Dieser Zugdraht wird durch eine Quecksilberdichtung in das Meßrohr eingeführt und besteht aus Invar, um störende thermoelastische Effekte des Zugdrahtes auszuschalten. Ein zweites, in den Dimensionen gleiches Metallrohr enthält an der Stelle, an welcher sich im Probenrohr die Meßprobe befindet, eine kleine Heizwendel. Die beiden Rohre sind durch eine Kapillare verbunden, in der sich ein Silikonöltropfen befindet. Tritt im Meßrohr etwa durch Dehnen einer Kautschukprobe eine Erwärmung auf, so dehnt sich das Füllgas aus und verschiebt den Öltropfen in der Kapillare. Diese Verschiebung wird mit Hilfe einer Photozellenanordnung abgetastet. Je nach Stellung des Öltropfens wird eine elektrische Brückenanordnung, in die die Photozelle eingeschaltet ist, verstimmt. Die Diagonalspannung dieser Wechselstrombrücke wird über einen Leistungsverstärker der Heizwendel im zweiten Rohr zugeführt. Die Erwärmung dieser Heizwendel führt zur Ausdehnung des Füllgases im zweiten Rohr und damit zur Rückverschiebung des Öltropfens in annähernd seine alte Stellung. Der der Heizwendel zugeführte Strom durchfließt ein (geshuntetes) Thermokreuz, und die aus dem Thermokreuz abgegebene Gleichspannung (proportional i^2) gelangt zur Registrierung und ist dem Wärmestrom aus der Probe proportional. Um auch Abkühlungen der Meßprobe erfassen zu können, wird die Apparatur so eingestellt, daß sie ihren Gleichgewichtszustand bei einer gewissen Vorverstimmung der Brückenanordnung erreicht. Bei Abkühlung der Meßprobe sinkt dann die Heizleistung im Vergleichsrohr.

Die Eichung der Kalorimeteranordnung erfolgt mit Hilfe eines Dauerstromes, der eine zweite kleine Heizwendel im Vergleichsrohr durchfließt. Beim zeitweiligen Abschalten dieses Stromes wird die dann fehlende Heizleistung über die auftretende Brückenverstimmung vom Regelstrom übernommen. Der Regelstrom erhöht sich dabei und ergibt in der Registrierkurve eine rechteckförmige Verlagerung des Nullpunktes. Aus der Größe dieser Verlagerung, der Größe des Eichstromes und dem Widerstand der Heizwendel kann die Empfindlichkeit des Kalorimeters errechnet werden. Solche Eichungen wurden vor jeder Messung vorgenommen. Diese Anordnung wurde in allen technischen Einzelheiten durchentwickelt und in allen Fehlermöglichkeiten eingehend diskutiert [*Ad. Engelter* (8)].

Für die vorliegenden Messungen mußten einige Erweiterungen an dem vorhandenen *Müller-Engelter*-Millikalorimeter vorgenommen werden, um eine höhere Ableseempfindlichkeit zu erhalten. Die bei den Kautschukmessungen auftretenden Wärmemengen lagen zuweilen in der Größenordnung von 2–5 mcal. Um derartige geringe Wärmemengen aus der $\dot{q}$-Kurve herausintegrieren zu können, war eine extreme Nullpunkts-

[4]) Bis zu einer Dehnung von $\alpha = 0{,}08$ ist $(\partial U/\partial l)_T > 0$. Naturkautschuk ist bei diesen geringen Dehnungsgraden energieelastisch.

[5]) Alle (ungefüllten) hochpolymeren Stoffe sind schlechte Wärmeleiter; bei unseren Messungen benötigten wir aus diesem Grunde eine Zeit von etwa 2 min für die Neueinstellung des *thermischen* Gleichgewichts. Neben diesen durch die schlechte Wärmeleitung bedingten Schwierigkeiten treten bei Naturkautschuk noch Nachstelleffekte auf [z. B. Kristallisation bei großen Dehnungen ($\alpha > 3$)], die sich unter Umständen über Zeiten erstrecken, die unsere Meßzeit von etwa 10 min pro Meßpunkt erheblich übersteigen. Mit unserer Meßmethode werden im wesentlichen die innerhalb einiger Minuten auftretenden thermischen Effekte bei der Dehnung von Kautschukproben erfaßt. (Näheres s. unter Diskussion.)

konstanz erforderlich. Es ergab sich, daß für die Erzielung dieser Nullpunktskonstanz eine außerordentlich gleichförmige Thermostatisierung der beiden Kalorimeterrohre notwendig war. Die Temperaturschwankungen eines *Höppler*-Ultra-Thermostaten erwiesen sich als unzulässig hoch, obwohl die Temperaturregeldifferenz für eine eingestellte Temperatur nur ungefähr 0,02° C beträgt (lt. Herstellerangaben). Die Periodizität des Wasserumlaufes und die Regelfrequenz des Thermostaten ergaben in ihrem Zusammenspiel Nullpunktsstreuungen, die erst durch vollkommene Umänderung der Kalorimeterthermostatisierung beseitigt werden konnten.*)

In der neuen Anordnung verblieb der Glaszylinder in seiner alten Lage, das in ihm befindliche Wasser wurde jedoch nicht mehr vom Thermostaten umgepumpt, sondern im Zylinder nur umgerührt und diente somit nur noch als Wärmepufferbad. Um den Glaszylinder brachten wir ein weites, etwa 60 Liter fassendes Gefäß an, dessen Wasser von einem Thermostaten umgepumpt wurde. Diesen ersten Thermostaten konnten wir lediglich als Umlaufpumpe verwenden, da die Temperierung bereits dieses Thermostaten mit Hilfe von Kontaktthermometer und elektronischem Relais immer noch zu zu starken Nullpunktsschwankungen führte. Die eigentliche Temperierung des Umlaufwassers übernahm ein zweiter, auf die Arbeitstemperatur eingestellter Thermostat, dessen Umlaufwasser durch die Kühlschlange im ersten Thermostaten geführt wurde. Erst aufgrund dieser Anordnung, also durch extrem hohe Dämpfung der Heizstöße des Regelthermostaten, erreichten wir die für unsere Messungen notwendige Temperaturkonstanz[6])**).

Eine Rechnung liefert näherungsweise die für das vorliegende Problem erforderliche Temperaturkonstanz: Das Meßrohr des Kalorimeters enthält ca. 1 Liter Luft. Führt man dieser Luftmenge im Meßfall 1 mcal zu, so ergibt sich ein noch einwandfrei integrierbarer Ausschlag auf der Registrierkurve. Die Ungenauigkeit dieser Messung beträgt bei der erzielten Empfindlichkeit und Nullpunktskonstanz maximal 10% vom Meßwert, d. h. etwa 0,1 mcal. Umgekehrt ergibt sich daraus: Führt man dem Füllgas des Kalorimeters 0,1 mcal zu, so wird diese Wärmemenge von der Registrierung gerade nicht mehr eindeutig erfaßt, d. h. sie liegt in der Größenordnung der noch vorhandenen Nullpunktsschwankungen. Betrachten wir nun die Wärmekapazität des Füllgases:

$$C_{p\,\mathrm{Luft}}^{20^\circ\mathrm{C}} \simeq 7\,\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{grad}}\ (\mathrm{Molwärme});$$

für 1 Liter Luft also: $C_p = 0{,}3$ cal/grad Liter; um dem Füllgas also 0,3 cal zuzuführen, muß man es um 1° C erwärmen. Die „Störenergie" von 0,1 mcal wird also durch eine Temperaturerhöhung von ungefähr 0,0003° C geliefert. Die Temperaturschwankungen zwischen den beiden Kalorimeterrohren müssen also unterhalb dieser Temperaturdifferenz von 0,0003° C bleiben, wenn sie keinen störenden Einfluß auf die Meßergebnisse haben sollen[7]). Durch die gewählte Versuchsanordnung konnten diese extremen Temperaturkonstanzforderungen erfüllt und die Nullpunktsschwankungen unter die zulässige Höhe herabgedrückt werden.

Die Messung der Empfindlichkeit der Apparatur wurde wie oben bereits erwähnt vor jeder Messung vorgenommen. Diese laufende Neueichung erwies sich als erforderlich, da stets im Laufe von einigen Stunden kleine Änderungen der Empfindlichkeit auftraten. Diese sind auf verschiedene Punkte zurückzuführen. z. B. auf kleine Änderungen des während der Messung dauernd fließenden Eichstromes aufgrund von leichten Schwankungen der Akkumulatorspannung (bedingt durch Raumtemperaturänderungen) oder infolge von Destillationserscheinungen des in der Kapillare befindlichen Öltropfens. Bei einzelnen, länger dauernden Messungen wurde diese Empfindlichkeitseichung am Schluß der Messung nochmals wiederholt.

Um die Linearität des Kalorimeters zu überprüfen, wurden mit Hilfe eines Stöpselrheostaten die Eichströme in einer Messung zwischen 3,6 mA (entspricht $3{,}72 \cdot 10^{-2}$ mcal/sec bei einem Widerstand der Heizwendel von 12,0 Ω) und 38 mA (entspricht 4,14 mcal/sec) geändert. Die gefundene Linearitätskurve zeigt Abb. 2.

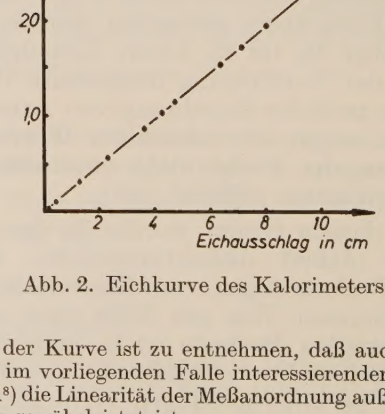


Abb. 2. Eichkurve des Kalorimeters

Aus der Kurve ist zu entnehmen, daß auch für die kleinen im vorliegenden Falle interessierenden Wärmemengen[8]) die Linearität der Meßanordnung außerordentlich gut gewährleistet ist.

*) Beim *Müller-Engelter*-Kalorimeter erfolgte die Thermostatisierung mit Hilfe eines *Höppler*-Ultra-Thermostaten. Die beiden Kalorimeterrohre tauchten in einen Glaszylinder von etwa 20 cm Durchmesser. Dieser Glaszylinder wurde vom Thermostatenwasser durchströmt.

[6]) Bei der Berechnung des Fortschreitens von periodischen Temperaturschwankungen von einem Punkt oder einer Fläche eines Körpers aus ergibt sich eine „Zerdämpfung" der Schwankungen in Form einer Exponentialfunktion. (Bekanntes Beispiel vom Eindringen der täglichen und jährlichen Temperaturschwankungen in den Erdboden.)

**) Die Ineinanderschachtelung von Wärmebädern ist eine an sich bekannte Methode zur Erzielung extrem hoher Temperaturkonstanz. Der Aufwand ist bei den bisher bekannten Kalorimetern hoher Genauigkeit meist noch erheblich weiter getrieben.

[7]) Die Temperaturkonstanz von Kalorimetern, die nicht mit Luft, sondern mit einer Flüssigkeit gefüllt sind, muß wegen der erheblich höheren spezifischen Wärme von Flüssigkeiten gegenüber Gasen etwa um den Faktor 10^3 größer sein, wenn die gleiche Empfindlichkeit erzielt werden soll wie in dem hier verwendeten *Engelter-Müller*-Millikalorimeter. [*K. Gorke* und *E. Jenckel* (9)].

[8]) Zur Größe der auftretenden Wärmemengen: die kleinsten, aus der $\dot{q}$-Kurve durch Integration berechneten Wärmemengen betrugen bei unseren Messungen etwa 3 mcal. Der Wärmestrom $\dot{q}$ belief sich bei diesen Registrierungen im Maximum der zunächst stark ansteigenden, dann nach einer Exponentialfunktion im Zeitraum von ca. 2 min auf Null abfallenden $\dot{q}$-Kurve auf etwa $5\text{–}10 \cdot 10^{-2}$ mcal/sec.

c) Beschreibung der Arbeitsmessung

Wie bereits in dem Abschnitt *a*) erwähnt wurde, sollen bei den von uns durchgeführten Messungen die bei einer Deformation freiwerdenden Wärmemengen mit der zu dieser Deformation aufzuwendenden *Arbeit* verglichen werden. Für die Erfassung der aufgewendeten Deformationsarbeit bieten sich mehrere Möglichkeiten. So wurde in der Promotionsarbeit von *Ad. Engelter* (8) die zur Deformation notwendige Kraft mit Hilfe einer Kraft-Meß-Brücke und eines daran angeschlossenen Spiegelgalvanometers photographisch registriert. Da die Deformationen (Kaltverstreckung von Polyamiden und anderen hochpolymeren Substanzen, Dehnung von kautschukelastischen Materialien und plastische Verformung, z. B. von Metallen) stets mit einer über die gesamte Deformationslänge gleichbleibenden Geschwindigkeit vorgenommen wurden, ergab sich die Deformationsarbeit als das Integral über die Kraft-Zeit-Kurve des Registrierstreifens. Bei einem solchen Verfahren ergibt sich also die für eine vorgenommene Deformation aufgewendete Arbeit erst nach Abschluß des Versuches aus der Auswertung der aufgenommenen Registrierkurve. Ein solches Verfahren erschien uns für die von uns zu verwendende Meßmethode nicht geeignet, da z. B. bei den Messungen nach Möglichkeit gleiche Arbeitsbeträge bei einer stufenweise, mit konstanter Geschwindigkeit vorgenommenen Deformation zur Anwendung kommen sollten. Die Gründe für die Wahl einer solchen Aufteilung der möglichen Gesamtdeformation in Deformationsstufen gleicher mechanischer Energie sollen später erläutert werden.

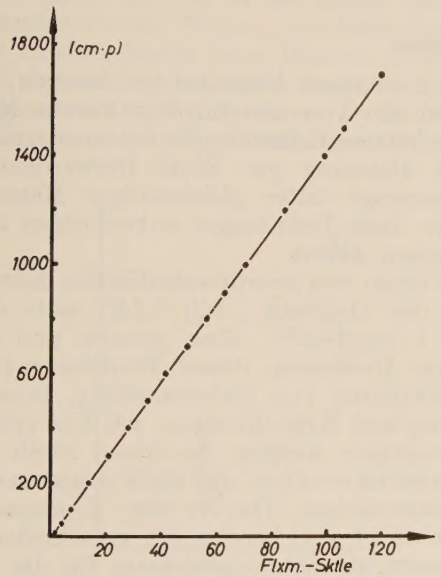


Abb. 3. Eichkurve der Arbeitsmeßanordnung

Die zur Deformation aufgewendete Kraft wurde mit Hilfe einer Kraft-Meß-Brücke [Dehnungsmeßstreifenanordnung und *Philips* Meßbrücke; *Ad. Engelter* (8)] erfaßt. Die Ausgangsspannung der Meßbrücke ist der aufgewendeten Kraft proportional. Da die Deformationen mit konstanter Geschwindigkeit vorgenommen wurden, muß das Integral $\int_0^t U \cdot dt$ in jedem Augenblick t der bis zu diesem Zeitpunkt von Deformationsbeginn an geleisteten Arbeit proportional sein. Eine Erfassung dieses Integrals ist mit Hilfe eines Wattsek.-Zählers[9]) oder genauer mit einem Fluxmeter möglich. Wir verwendeten bei unseren Messungen ein Hartmann & Braun Fluxmeter, dessen Rückstell-Halbwertszeit durch besondere Konstruktion und genaue Ausbalancierung des Meßsystems extrem hoch gelegt werden konnte. Außerdem nahmen wir die Messung mit einem Shunt-Widerstand von 1 Ohm vor, so daß die elektrische Dämpfung des Systems annähernd dem Kurzschlußfall entsprach.

Die Halbwertszeit des Instrumentes betrug in der gewählten Anordnung etwa 40 min, war also gegen die Meßzeiten von wenigen Sekunden bei großer Deformationskraft bis zu etwa 30 sec im Anfangsbereich der Dehnung genügend hoch. Abb. 3 zeigt eine mit verschiedenen Belastungsgewichten (entspricht den Zugkräften) aufgenommene Eichkurve der verwendeten Arbeitsmeßanordnung*).

Das Schema der gesamten Apparatur ist aus Abb. 4 ersichtlich.

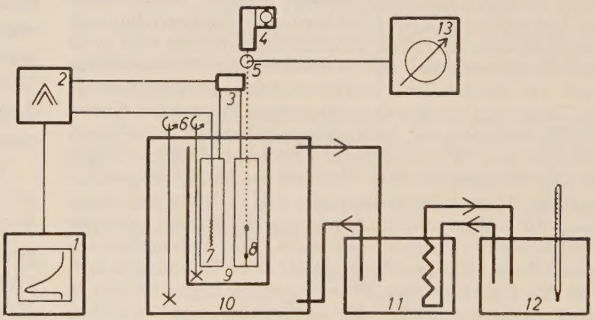


Abb. 4. Schema der Apparatur. 1. Kompensations-Linienschreiber Philips PR 2210 A; 2. Regelverstärker; 3. Differenzmanometer; 4. Getriebe mit Motor; 5. Dehnungsmeßstreifenanordnung; 6. Rührer; 7. Vergleichsrohr mit Heizwendel; 8. Probenrohr mit Probe; 9. Wärmepufferbad (Glaszylinder); 10. Temperierbad; 11. Pumpthermostat; 12. Regelthermostat; 13. Fluxmeteranordnung

d) Meßverfahren

Wie im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, nahmen wir die Deformation der zu untersuchenden Kautschukproben in Stufen gleicher mechanischer Energie vor. Die meisten Untersuchungen wurden mit einer Unterteilung der gesamten mechanischen Verformungsarbeit in Stufen von jeweils 1,0 (cm · kp) vorgenommen. Die weiter unten (s. Ergebnisse) angeführten genaueren Untersuchungen des Anfangsbereiches der Dehnung

[9]) Mit einem handelsüblichen Wattsek.-Zähler wurden einige Versuche unternommen; er arbeitete jedoch für die Erfassung kleiner Arbeitsbeträge (kleine Kräfte = geringe Spannung) nicht reibungsfrei genug.

*) Um die Anzeigeempfindlichkeit des Instrumentes auch für sehr kleine Deformationskräfte, z. B. im Anfangsbereich der Dehnung eines Kautschukbandes, genügend hoch zu erhalten, prägten wir der Meßgleichspannung eine Wechselspannung von 50 Hz auf. Diese Spannung konnte so eingestellt werden, daß der Instrumentenzeiger eine dauernde Schwingung von etwa 1 mm Breite über der Skala ausführte. Durch diese elektrische Vorvibration konnte der Einfluß der an sich schon sehr geringen Lagerreibung des Meßsystems auch für die bei kleinen Kräften niedrige Zeigergeschwindigkeit vermieden werden.

konnten jedoch durch geeignete Wahl der Probendimensionen mit Energiestufen von nur 0,125 (cm · kp) vorgenommen werden.

Die Gründe dafür, daß wir diese methodisch zunächst etwas umständlich erscheinende Wahl von Dehnungsstufen gleicher mechanischer Energie für unsere Messungen als besonders geeignet ansehen, sind die folgenden:

Eine genaue Analyse des thermoelastischen Verhaltens von Naturkautschuk erfordert ein stufenweises Abtasten des gesamten Dehnungsverlaufes auf die jeweils freiwerdenden Wärmemengen hin. Eine solche „differentielle" Untersuchung kann in verschiedener Weise vorgenommen werden. Man kann die Probe z. B. in Stufen gleicher relativer Längenänderungen dehnen und die zu einer jeweiligen Stufe gehörige Wärmemenge und die aufgewendete mechanische Energie messen. Bei den ersten Dehnungsintervallen ist dann die Kraft noch relativ klein, d. h. es wird von außen nur wenig Arbeit für die Dehnung aufzuwenden sein. Treten nun die Dehnung begleitende Wärmeeffekte auf, so müssen diese ebenfalls als klein erwartet werden. Gegen Ende der Dehnung, etwa bei Annäherung an die Zerreißgrenze des Materials, sind diese Arbeitsstufen jedoch sehr groß und demgemäß auch die zu erwartenden Wärmeeffekte groß. Im Bereich ihres stärksten Anstieges (Endbereich der Dehnung) werden also nur wenige Punkte der Kurve erfaßt, während der Anfangsbereich wegen der kleinen Arbeits- und Wärmemengen sehr hohe Anforderungen an die Empfindlichkeit der verwendeten Apparatur stellt[10]). Anders liegen hingegen die Verhältnisse, wenn man die differentielle Abtastung in Stufen gleicher mechanischer Energie vornimmt. Im Anfangsbereich treten dann zwar pro Stufe relativ hohe Dehnungen auf, aber die freiwerdenden Wärmemengen liegen bereits in einer Größenordnung, die apparaturgerecht wählbar ist, und im Endbereich der Dehnung tritt eine eng gestaffelte Folge von Meßpunkten auf, die eine genaue Analyse des Kurvenverlaufes zuläßt*).

Die Eichung der Arbeitsmeßanordnung vor Beginn einer Messung geschah in der folgenden Weise: An den Kraftmeßring (Dehnungsmeßstreifenanordnung), an dessen unterer Einspannklemme im Meßfall der Zugdraht mit der im Kalorimeter befindlichen Probe befestigt war, wurde anstelle dieses Drahtes ein Gewicht von 500 g angehängt. Zuvor wurde, ohne Eichgewicht, die Kraftmeßeinrichtung genau auf Null abgeglichen. Mit Hilfe einer sehr präzis arbeitenden Relaissteuerung konnte sodann dieses Eichgewicht um eine Strecke von 2,00 cm angehoben bzw. gesenkt werden; dabei leistete bzw. „gewann" die mit sehr konstanter Geschwindigkeit laufende mechanische Zugeinrichtung eine Arbeit von 1 (cm · kp)[11]). Der sich dabei einstellende Skalenausschlag am Fluxmeter entsprach dann diesem mechanischen Arbeitsbetrag. Während der Messung wurde nun das Fluxmeter nach jeder Dehnungsstufe wieder auf den Skalenausschlag Null zurückgestellt und bei der nächstfolgenden Dehnungsstufe die Probe so lange gedehnt, bis der Ausschlag des Fluxmeters den Eichwert erreichte. In diesem Augenblick, der sich visuell sehr gut mit genügender Genauigkeit erfassen ließ, konnten mit einem Handschalter über ein Steuerrelais der Zugmechanismus und die Fluxmetereinrichtung blockiert werden[12]). Die Strecken, um die die Probe pro Stufe gedehnt wurde, konnten auf einer Noniusskala am Zugmechanismus abgelesen werden. Beim Entlasten der Probe wurde in der gleichen Weise verfahren. Nach einiger Übung gelang dieses Abschalten des mechanischen Teils der Apparatur auch bei großen Kräften (schnelle Wanderung des Fluxmeterzeigers) mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 2%; bei kleineren Kräften lagen die Werte wesentlich günstiger.

[10]) Die Dehnung in Stufen gleicher relativer Längenänderungen wurde versuchsweise vorgenommen und führte zu den erwähnten Schwierigkeiten.

*) Die Deformation der Proben in Stufen gleichen Kraftanstieges wurde aus ähnlichen Gründen verworfen; bei jeder anderen Wahl der Deformationsaufteilung wäre ferner eine Registrierung des Kraftverlaufs erforderlich, um die geleisteten mechanischen Arbeiten zu bestimmen. Bei der von uns gewählten Methode entfiel diese Notwendigkeit der Kraftregistrierung.

[11]) Die Rückstellkraft der Proben erreicht in den meisten Fällen bei einer Dehnung von ungefähr 100% diese Eichkraft von 500 p; die Eichungen wurden also mit einer Kraft vorgenommen, die in den in dieser Arbeit besonders interessierenden Dehnungsbereich der untersuchten Proben fiel.

Ergebnisse

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, bestanden die von uns durchgeführten Messungen in einer Erfassung der bei einer stufenweisen Dehnung pro Stufe freiwerdenden Wärmemenge unter gleichzeitiger Messung der für diese Dehnungen notwendigen mechanischen Arbeit.

Für einen rein entropieelastischen Körper sollte der Quotient $|\Delta Q| / |\Delta E|$ stets den Wert 1 ergeben[13]). Eine genaue und allgemeine Diskussion dieser Forderung (Berücksichtigung von Volumeneffekt, Innerer Reibung und Kristallisation) soll erst später vorgenommen werden. An dieser Stelle sei jedoch schon erwähnt, daß die Voraussetzung der statistischen Theorie der Kautschukelastizität ($\beta = 1$) bereits von verschiedenen Verfassern als nicht hinreichend für die Beschreibung des Dehnungsprozesses gummielastischer Materialien erkannt wurde. Die von den angeführten Verfassern zu diesem Punkt angezogenen Meßverfahren beruhen in allen uns bekannten Arbeiten auf einer Messung der Temperaturabhängigkeit der Rückstellkraft und einer daran anschließenden Diskussion der so gewonnenen Kurven Es ist dies eine *indirekte* Prüfung.

Die von uns *durchgeführten Messungen* gestatten hingegen eine *unmittelbare* Berechnung des Entropieanteils der pro Dehnungs-

[12]) Das zu diesem Zweck verwendete Steuerrelais schaltete den Motor des Zugmechanismus aus. Um die Auslaufzeit des Motors so niedrig wie möglich zu halten, wählten wir einen Synchronmotor mit magnetischer Bremsung. Ferner wurde durch das Relais der Fluxmeterkreis kurzgeschlossen; um das Auftreten von Thermoströmen zu vermeiden, mußte für eine gute Belüftung (Temperierung) der Relaiskontakte gesorgt werden.

[13]) Bei der Dehnung von Naturkautschuk (über $\alpha = 0{,}08$ hinaus) haben ΔQ und ΔE stets entgegengesetztes Vorzeichen; das gleiche gilt für die Entlastung. Zur Vereinfachung der Schreibweise wird im weiteren Verlauf der Arbeit $|\Delta Q| / |\Delta E| = \beta$ gesetzt.

stufe aufgewendeten bzw. zurückgewonnenen mechanischen Arbeit, indem β direkt den Bruchteil der als Entropieänderung im System auftretenden Gesamtzustandsänderungen angibt. In den unten angeführten Kurven wurde deshalb diese Größe $|\Delta Q|/|\Delta E| = \beta$ über der zur jeweiligen Stufe gehörenden relativen Längenänderung α aufgetragen.

Die Auftragung der Werte von β erfolgte in den Diagrammen bei der Dehnung über dem zum Ende der jeweiligen Dehnungsstufe gehörigen α-Wert.

Richtiger wäre zweifellos eine Auftragung über einem α-Wert in der Mitte des Dehnungsintervalls. Wegen der Nichtlinearität des Kraftverlaufes beim Dehnen einer Kautschukprobe ist aber auch diese Art der Auftragung mit Willkür behaftet. Deshalb zeichneten wir die bei der Dehnung auftretenden

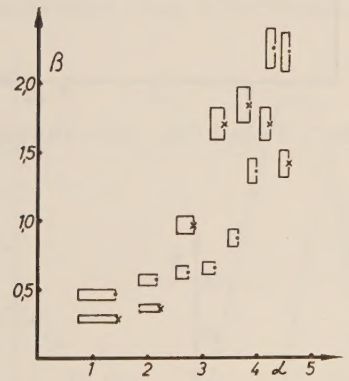


Abb. 5. Maximale Fehler der einzelnen Meßpunkte

β-Werte stets über dem zum Endpunkt der jeweiligen Dehnungsstufe gehörigen α-Wert ein, bei der Entlastung hingegen über dem Anfangs-α-Wert der jeweiligen Entlastungsstufe. Die Kurven erfahren durch diese Auftragungsart eine gewisse, doch nicht grundlegende Verzerrung in der Abszissenrichtung, die aber wegen der speziellen Eigenschaften der Proben nicht zu umgehen war. Die Streuung der Kurvenpunkte um die an sich zu erwartende glatte Kurve dürfte zum Teil durch diese Auftragung und ihre Schwierigkeiten bedingt sein.

Der „Arbeitsschwerpunkt" eines Dehnungsintervalles dürfte der α-Wert sein, dem der gefundene β-Wert zugeordnet werden muß. Er liegt zwischen dem Mittelpunkt der Dehnungsstufe und ihrem Ende.

Da die Länge der Dehnungsintervalle genauer als auf 1% bestimmt wurde, ist bei der Fehlerbetrachtung für die vorliegenden Kurven lediglich die Ungenauigkeit der Bestimmung der β-Werte neben der soeben erwähnten Verzerrung in Abszissenrichtung zu berücksichtigen. Der größte Fehler dürfte in diesem Wert durch die Ungenauigkeit der planimetrischen Integration der q-Kurven bedingt sein. Er betrug bei kleinen ΔQ-Werten ungefähr $\pm$ 5%, bei größeren Werten von ΔQ war er kleiner. Der maximale Fehler der Arbeitsmessung sei zu $\pm$ 2% angenommen. Für β ergibt sich dann ein maximaler Fehler von etwa $\pm$ 7%. Dieser Fehler wirkt sich in der Auftragung von β in der Ordinate aus.

Abb. 5 zeigt die Auftragung einer unserer Meßkurven unter Berücksichtigung dieser Fehlermöglichkeiten[14]). Alle in dieser Arbeit wiedergegebenen β-Kurven sind in analoger Weise zu interpretieren. Die gewonnene Schlußfolgerung (Extrapolation für $\alpha \to 0$) verliert jedoch durch diese in der Abbildung demonstrierte Fehlerbreite nichts an ihrem Aussagewert.

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 31° C durchgeführt; Messungen bei verschiedenen Temperaturen waren bei dem gegenwärtigen Entwicklungszustand des Kalorimeters nicht möglich[15]).

Tabelle 1

Rezeptur der Proben

Proben-Nr.	I	II	III	IV	V	VI
Schwefel	2	3	4	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	1,5	1,5	1,5	3,	3	3
ZnO aktiv	5	5	5	5	5	5
Naftolen ZD	4	4	4	5	—	—
Paraffin	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Vulkacit CZ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Füllstoff:						
Philblack J	—	—	—	50	—	—
Ruß 101	—	—	—	—	50	—
Kosmos 20	—	—	—	—	—	50

Die Zahlen geben die Gewichtsteile an, die auf jeweils 100 Gewichtsteile Naturkautschuk (sheets) zugegeben wurden.

In der Serienuntersuchung verwendeten wir als Proben Kautschukbänder von 2 cm Länge, 6 mm Breite und 1 mm Dicke. Bei der genauen Untersuchung des Anfangsbereiches der Dehnung kamen größere Probenlängen zur Anwendung; dadurch wurde erreicht,

[14]) Man denke sich die Punkte (Dehnung) und die Kreuze (Entlastung) untereinander verbunden. Es ist als reell anzusehen, daß sich Dehnungs- und Entlastungskurven in typischer und immer wiederholender Weise unterscheiden.

[15]) Die oben erwähnten Schwierigkeiten der Thermostatisierung erhöhen sich ganz wesentlich, wenn die Temperaturdifferenz zwischen Gerät und Umgebung wächst; dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß das Differenzmanometer nicht mit thermostatisiert werden konnte.

daß für den Fall einer gleichen relativen Längenänderung im Vergleich zu einer kürzeren Probe sich sowohl die mechanische Arbeit als auch die freiwerdende Wärmemenge entsprechend erhöhten. Dadurch ließen sich auch die besonders kleinen Wärmeproduktionen bei geringen relativen Dehnungen noch im Gerät erfassen. Die mechanische Energie konnte für eine Dehnungsstufe auf diese Art so niedrig gewählt werden, daß bei einer Dehnung (bis kurz vor die Zerreißgrenze) eine Unterteilung des Dehnungsprozesses in bis ca. 80 Stufen möglich wäre. Diese kleinen Stufen wurden jedoch nur zur Untersuchung des Anfangsbereiches der Dehnung verwendet, und zwar aus dem Grund, weil die Meßzeit für eine in 80 Stufen unterteilte Abtastung der gesamten Dehnungskurve und anschließende Entlastung mehr als 24 Stunden betragen würde. Derart hohe Meßzeiten ergeben sich, da pro Meßpunkt ungefähr 10 min für die Einstellung des exakten Temperaturgleichgewichtes angesetzt werden mußten. Die gegebene Apparaturkonstanz sprach jedoch gegen solche „Langzeitmessungen“[16]).

Die Dehnungsgeschwindigkeit betrug in den Serienuntersuchungen 10 cm/min., bei einzelnen vergleichenden Messungen verwendeten wir auch Geschwindigkeiten von 2 und 5 cm/min. Die Konstanz der Dehnungsgeschwindigkeit wurde mittels einer relaisgesteuerten Stoppuhr überprüft und ergab $\Delta v/v$-Werte, die unter 10^{-3} lagen.

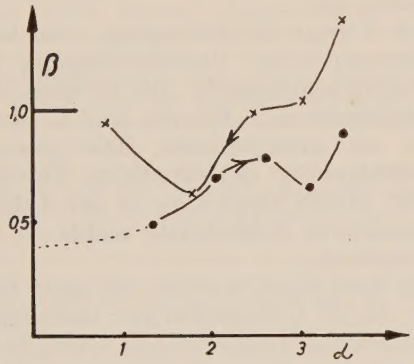


Abb. 6. Probe I (68); $\Delta E = 23{,}4$ mcal. Rezeptur der Proben s. Tab. 1; Die arabische Ziffer gibt die Versuchsnummer an

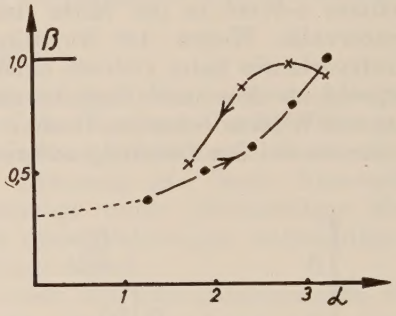


Abb. 7. Probe I (79); $\Delta E = 46{,}8$ mcal

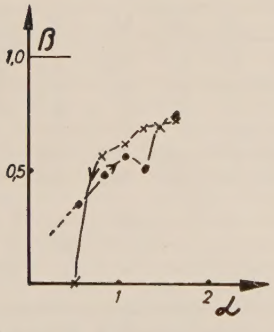


Abb. 8. Probe I (84); $\Delta E = 11{,}7$ mcal

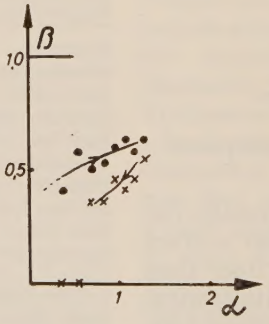


Abb. 9. Probe I (87); $\Delta E = 5{,}85$ mcal

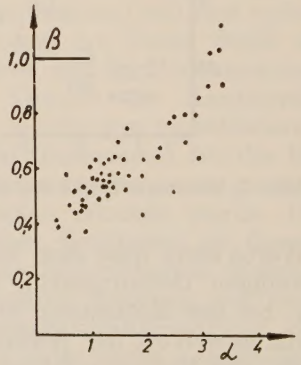


Abb. 10. Zusammenfassung der bei der Dehnung von Probe I gewonnenen β-Werte

a) Ungefüllte Kautschuke mit 2, 3 und 4% Schwefelgehalt

Da sich bei den verschieden stark mit Schwefel vernetzten Kautschukproben keine *wesentlichen* Unterschiede in Bezug auf die β-Werte ergaben, soll diese Messung an ungefüllten Kautschuken in einem Kapitel behandelt werden.

Genauere Untersuchungen über den Anfangsbereich der Dehnung liegen in den in den

[16]) Bei derart langfristigen Uhtersuchungen müßte man zweifellos auch Schwierigkeiten beachten, die auf geringen bleibenden Deformationen beruhen (Relaxation), also grundsätzliche Schwierigkeiten von der Materialseite her.

Abb. 6–10 wiedergegebenen Kurven (Auswahl) vor.

Es zeigt sich, daß sowohl für die Dehnung wie auch für die Entlastung der Meßproben (2% S-Gehalt) eine Extrapolation des β-Wertes für $\alpha \to 0$ bei sämtlichen durchgeführten Messungen gegen einen Wert von max. 0,4 den Beobachtungen am besten gerecht werden dürfte. Bei der Dehnung wird daher der Wert $\beta = 1$ erst für α-Werte von ungefähr 3,5 erreicht, bei der Entlastung bei α-Werten von 2,5–3.

Der für die jeweilige Dehnung sich ergebende Wert $(1 - \beta)$ stellt den Anteil der aufgewendeten äußeren mechanischen Arbeit dar (hier etwa 60%), *welcher nicht in Form von Entropieänderungen in den Zustand des gedehnten Materials eingegangen ist.*

Bei der eben angeführten Meßserie wurde bei einem Teil der Messungen die Probenlänge vergrößert (von Abb. 8 an). Die erste Dehnungsstufe konnte auf diese Weise bei einer Aufwendung von ungefähr 5 mcal an zugeführter mechanischer Arbeit auf α-Werte unterhalb von $\alpha = 0{,}5$ gebracht werden. *Die zugehörigen* $|\Delta Q|/|\Delta E|$-Werte *liegen für die Extrapolation* $\alpha \to 0$ *auch in diesen Fällen unterhalb von* 0,4. Die Streuung der Meßpunkte in den ersten Dehnungsstufen dürfte im wesentlichen auf die Ungenauigkeit der planimetrischen Integration der $\dot{q}$-Kurven zurückzuführen sein.

Die folgenden Kurven (Abb. 11–17) wurden bei Untersuchungen von Kautschukproben mit 3% Schwefelgehalt gewonnen.

Bei diesen Messungen dehnten wir die Proben in einzelnen Fällen (Abb. 11–14) bis zu α-Werten von 5,0. Es entspricht dies einer Dehnung *auf* 600% der Anfangslänge. Eine weitere Erhöhung der Dehnung führte zuweilen zum Zerreißen der Proben. Im Rahmen der Diskussion sollen die Erscheinungen

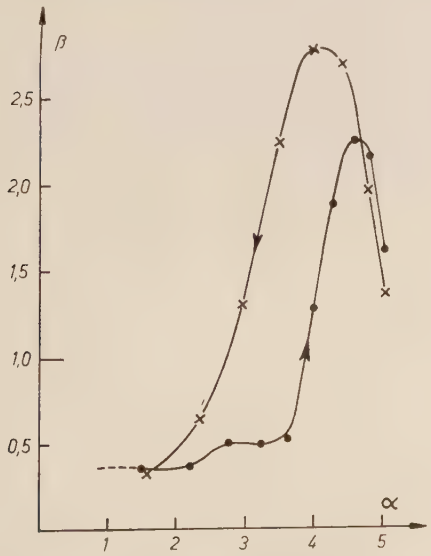


Abb. 11. Probe II (39); $\Delta E = 24{,}6$ mcal

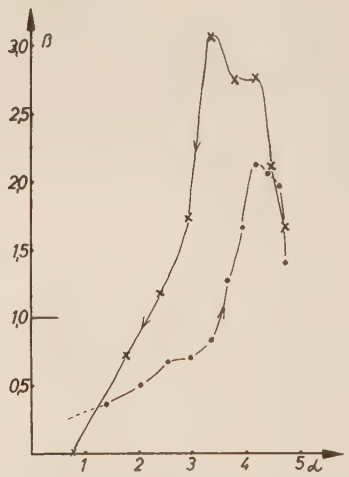


Abb. 12. Probe II (42); $\Delta E = 23{,}1$ mcal

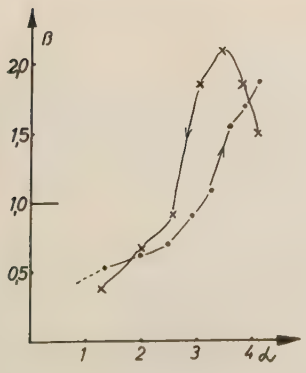


Abb. 13. Probe II (41); $\Delta E = 21{,}8$ mcal

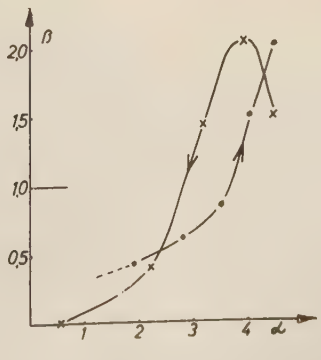


Abb. 14. Probe II (43); $\Delta E = 47{,}2$ mcal

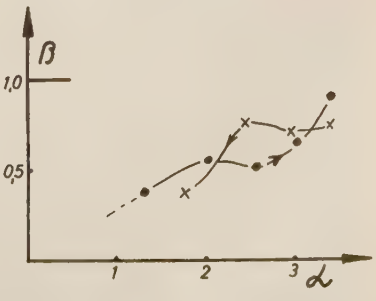


Abb. 15. Probe II (36); $\Delta E = 22{,}3$ mcal

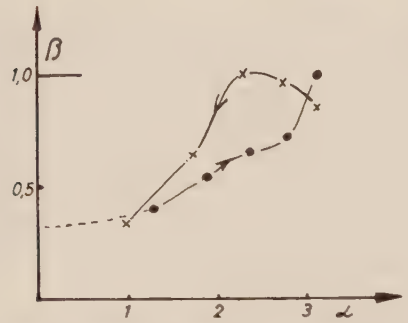


Abb. 16. Probe II (40b); $\Delta E = 22{,}5$ mcal

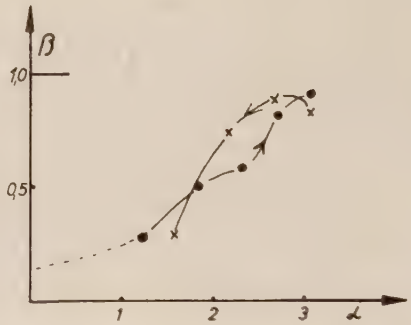


Abb. 17. Probe II (40a); $\Delta E = 22{,}5$ mcal

in diesem Endbereich der Dehnung genauer betrachtet werden. Die Kurven zeigen, daß auch bei diesem Material (mit 3% Schwefel) im Anfangsbereich der Dehnung die β-Werte unterhalb von 1 liegen und für die Dehnung Null auf einen Wert von 0,4 extrapoliert werden können.

Als Beispiel für die Dehnung einer mit 4% Schwefel vernetzten Kautschukprobe seien die Kurven angeführt, die in Abb. 18 und 19 wiedergegeben sind. Wieder führt die Extrapolation für $\alpha \to 0$ zu β-Werten, die unterhalb von 0,4 liegen. Am Ende der Kurve zeigt sich für die Entlastung eine leichte Überhöhung, die auf Kristallisationseffekte schließen läßt. (Näheres s. Diskussion.)

schen 1,5–3 für α. Bei all diesen Messungen wurde der Wert 1 für β in keiner Dehnungsstufe erreicht. Wegen des hohen Aktiv-Füllstoffgehaltes liegen diese Materialien aber außerhalb des Aussagebereiches der hier experimentell nachzuprüfenden Kautschuktheorie. Aus diesem Grunde soll hier weniger Gewicht auf die Diskussion des Anfangsbereiches gelegt werden.

Der Gesamtverlauf der Kurven gibt jedoch einige interessante Einblicke in das Verhalten aktiv gefüllter Kautschuke bei der Dehnung. Zunächst fällt ins Auge, daß *die hier gefundenen β-Werte in der Extrapolation für $\alpha \to 0$ noch bedeutend niedriger zu liegen kommen als bei den ungefüllten Kautschuken.*

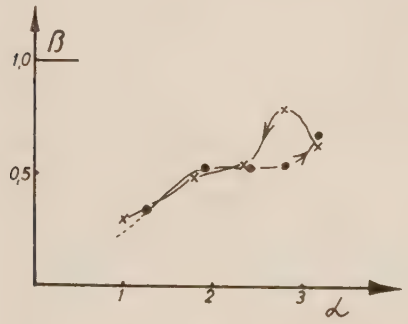


Abb. 18. Probe III (69); $\Delta E = 23{,}4$ mcal

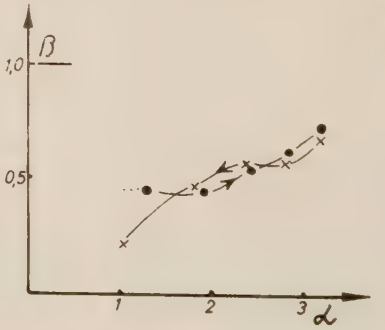


Abb. 19. Probe III (70); $\Delta E = 23{,}4$ mca

b) Aktiv gefüllte Kautschuke

Es sollen nun einige Messungen an aktiv gefüllten Kautschuken angeführt werden. Probendimensionen und Meßverfahren waren die gleichen wie bei der Untersuchung der ungefüllten Kautschuke. Aufgrund des hohen Füllstoffanteils tritt jedoch die sogenannte Verstrammung des Materials ein, und aus diesem Grunde sind die anwendbaren relativen Dehnungen im Vergleich zu den ungefüllten Proben bedeutend geringer. Für die Enddehnung ergaben sich hier Werte zwi-

Der Elastizitätsmechanismus ist also bei aktiv gefüllten Kautschuken in noch weit stärkerem Maße aufgrund energieelastischer Effekte zu deuten. Dies dürfte für die Anwendung dieser Kautschuke in der Technik von Bedeutung sein.

Die letzten Dehnungsstufen bzw. die ersten Entlastungsstufen gestatten eine Aussage über die bei diesen Materialien im Bereich der Zerreißgrenze auftretenden Erscheinungen. Bei den Kurven in Abb. 20 und 21 tritt eine deutliche Endüberhöhung der Ent-

lastungskurve über die Belastungskurve auf. Es läßt dies den Schluß zu, daß bei dieser Kautschukprobe noch eine geringe Dehnungskristallisation stattfindet.

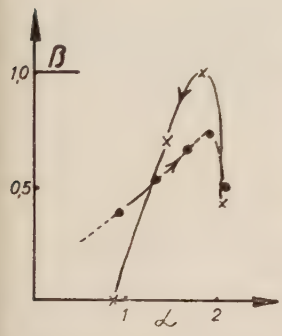


Abb. 20. Probe IV (53); ΔE = 23,8 mcal

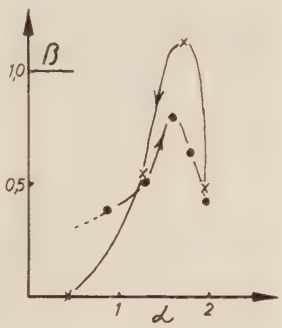


Abb. 21. Probe IV (48); ΔE = 23,9 mcal

Bei den Kurven in den Abb. 22–25 treten solche Endeffekte nicht mehr auf. Diese Proben enthalten, wie aus der Rezeptur zu entnehmen ist, einen anderen technischen Füllstoff. *Offenbar ist die Kristallisationsfähigkeit bei der Dehnung von gefülltem Kautschuk von der Art des verwendeten Füllstoffs abhängig.*

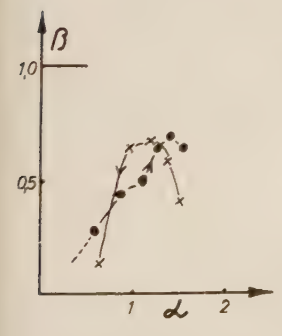


Abb. 22. Probe V (73); ΔE = 11,7 mcal

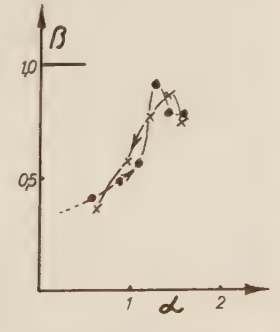


Abb. 23. Probe V (74); ΔE = 11,7 mcal

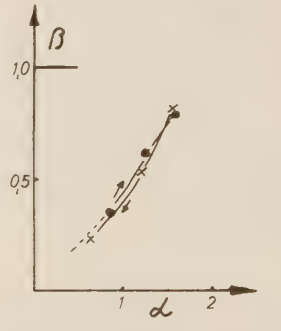


Abb. 24. Probe VI (75); ΔE = 23,4 mcal

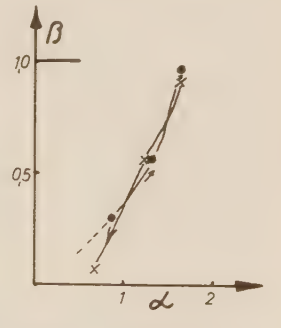


Abb. 25. Probe VI (76); ΔE = 23,4 mcal

c) Kautschuke mit inaktiven Füllstoffen

Bei der Untersuchung von Kautschukproben mit inaktiven Füllstoffen ergaben sich Schwierigkeiten, die eine *genaue Durchmessung dieser Proben verhinderten.*

Schon seit langem ist bekannt, daß beim Dehnen inaktiv gefüllter Kautschuke sehr starke Volumenaufweitungen auftreten; diese Effekte werden interpretiert, indem man annimmt, daß der inaktive Füllstoff die Zusammenhaltsmechanismen zwischen den einzelnen sich parallel zueinander orientierenden Ketten stört und dadurch zu einem inneren Zerreißen des Materials unter der Wirkung der Querkontraktionskräfte führt[17]).

Diese Volumeneffekte sind nur zu einem kleinen Teil reversibel und in ihrer Größe außer vom jeweils vorliegenden Füllstoff von der Größe der angewendeten Dehnung abhängig. Diese Volumeneffekte, die nach der Literatur [*H. G. Jones* and *H. A. Yiengst* (10), *J. Kruse* (11)] Werte bis zu 20% für $\Delta V/V$ annehmen können, stören wegen ihrer Größe die von uns durchzuführenden Messungen erheblich: Eine Volumenänderung des Probekörpers führt zu einer Verdrängung des Füllgases im Kalorimeterrohr und täuscht somit in der Registrierung einen dauernd fließenden Wärmestrom vor, indem eine Verlagerung des Nullpunktes auf dem $\dot{q}$-Schreiber auftritt. Da der angeführte Effekt irreversible Anteile und wohl auch Langzeitvorgänge enthält, ist eine genaue Integration der gewonnenen $\dot{q}$-Kurven stets mit großer Ungenauigkeit behaftet, und es erscheint uns eine Diskussion dieser Messungen wenig sinnvoll.

d) Kunstkautschuke

Es wurden Versuche unternommen, *Butyl-* und *Krylen*kautschuke mit Hilfe unserer Apparatur auf ihr elastisches Verhalten zu untersuchen. Die zur Verfügung stehenden Proben zeigten jedoch auch bei kleinen Verformungen bereits eine derart geringe Zerreißfestigkeit, daß ihre Untersuchung eingestellt werden mußte.

Polyisobutylen (Oppanol-O-Folie) erwies sich wegen seiner starken Relaxationserscheinungen *ebenfalls* als ungeeignet für unsere Untersuchungen.

[17]) Sehr klar treten solche inneren Zerreißeffekte bei geeignet vorgenommenen Deformationen in PVC auf. Das Material zeigt dann nach der Deformation schwammähnliche Struktur. (Bisher unveröffentlicht, *G. Binder.*)

Lediglich Vulkollan ließ sich in einem Zyklus von drei aufeinanderfolgenden stufenweisen Dehnungen und Entlastungen untersuchen. Die gefundenen β-Kurven sind in der Abb. 26 zusammengefaßt.

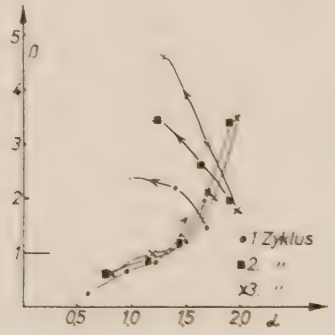


Abb. 26. Vulkollanprobe: $\Delta E = 23{,}4$ mcal

Aus den Kurven ist zu erkennen, daß im *Anfangsbereich* der Dehnung die β-Werte ebenfalls *unterhalb von 1* zu liegen kommen. Neben entropieelastischen Anteilen ist also auch hier auf ein Mitwirken energieelastischer Mechanismen beim Zustandekommen der Rückstellkraft zu schließen. Die Entlastungskurven zeigen starke Überhöhungen; da ferner die Energiebilanzen in keinem der drei Fälle ausgeglichen sind (es wird beim Entlasten mehr Wärme aufgenommen, als beim Dehnen abgegeben wurde), ist auf eine starke, langsam ablaufende Dehnungskristallisation zu schließen (s. dazu unter Diskussion). Die Probe erfuhr beim Dehnen eine bleibende Verlängerung von etwa 12%.

Diskussion der gefundenen Ergebnisse

Das wesentliche Ergebnis unserer Untersuchungen besteht darin, daß wir für den Anfangsbereich der Dehnung einer Kautschukprobe Wärmeeffekte finden, die in *allen* von uns durchgeführten Messungen *kleiner* sind, als sie aufgrund der Annahme einer reinen Entropieelastizität sein sollten. Bei reiner Entropieelastizität müßte der von uns gemessene Wert von β stets den Wert 1 ergeben. Treten neben dem reversiblen Dehnungsprozeß irreversible Effekte (Reibung) oder Kristallisationen auf, dann kann der Wert 1 überschritten werden.

Es sollen nun die bereits von vielen Verfassern diskutierten Formeln für die elastische Dehnung eines Kautschukfadens kurz angeführt werden.

In der mathematischen Durchführung werden wir uns an die Zusammenfassung halten, die von *Treloar* (12) in seinem Buch „The Physics of Rubber Elasticity" vorgenommen wurde. Danach ist:

$$dU = dQ + dE$$

mit dQ = zugeführte Wärme, dE = zugeführte mechanische Arbeit und dU = Änderung der Inneren Energie. Für einen reversibel geführten Prozeß gilt nun:

$$\begin{aligned} dQ &= T\,dS \\ dU &= T\,dS + dE \end{aligned} \quad \text{isotherm.}$$

Ferner gilt:

$$F = U - TS;$$
F = Freie *Helmholtz*sche Energie.

Für einen Prozeß bei konstanter Temperatur gilt:

$$dF = dU - T\,dS\,.$$

Daraus folgt:

$$dF = dE \text{ (isothermer Prozeß).}$$

Das besagt, daß für eine isotherme Zustandsänderung die am System geleistete Arbeit gleich der Änderung der Freien Energie ist. Für ein Kautschukband, welches mit der Kraft f um den Weg dl gedehnt wird, ist somit

$$dE = f\,dl\,.$$

Treten bei dieser Dehnung noch Volumenänderungen der Probe auf, so ist der Ausdruck auf:

$$dE = f\,dl - P\,dV$$

zu erweitern.

Da bei der Dehnung eines Kautschukbandes nur sehr geringe Volumenänderungen auftreten, ist jedoch der Term $(-P\,dV)$ bei der Berechnung der *aufzuwendenden äußeren* Arbeit zu vernachlässigen (er ist ungefähr um den Faktor 10^{-3} kleiner als der Wert von $f\,dl$; siehe *K. H. Meyer* (7)[18]).

Für die Änderung der Inneren Energie des Probekörpers muß jedoch, wie später zu zeigen ist, diese kleine Volumenänderung berücksichtigt werden.

Aus

$$dE = f\,dl$$

und

$$dE = dF$$

ergibt sich für die Zugkraft f:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T . \qquad [a]$$

Der erste Term dieses Ausdruckes stellt den energieelastischen, der zweite den entropieelastischen Anteil der Rückstellkraft einer gedehnten Kautschukprobe dar. Der zweite Term kann nun noch weiter umgeformt werden. Allgemein gilt:

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT\,.$$

Mit

$$dU = f\,dl + T\,dS$$

ergibt sich:

$$dF = f\,dl + T\,dS - T\,dS - S\,dT\,.$$

Daraus folgt durch partielle Differentation:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = f; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = -S\,.$$

[18]) Die Arbeitsleistung gegen den sogenannten inneren Druck (gegen die Kohäsion der Moleküle) wird zur Änderung der Inneren Energie gezählt. (s. unten).

Nun gilt allgemein:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T\right)_l = \left(\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l\right)_T.$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T.$$

Damit ist die Entropieänderung beim Dehnen auf eine meßbare Größe, den Temperaturkoeffizienten der Rückstellkraft zurückgeführt. Für die Zugkraft ergibt sich somit:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l.$$

Unter Zugrundelegung der so gewonnenen Beziehung wurden alle bisherigen uns bekannten Messungen zur Untersuchung des Elastizitätsmechanismus von Naturkautschuk durchgeführt. Das Meßverfahren gestaltet sich dabei folgendermaßen: Man nimmt mit Hilfe einer Kraft-Meßeinrichtung bei einer bestimmten jeweiligen relativen Dehnung die Abhängigkeit der Rückstellkraft von der Temperatur auf. Aus den gefundenen Diagrammen ergibt sich

1. $$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l.$$

d. h. der Entropieterm in Gl. (a) aus der Steigung der gefundenen Kurve.

2. $$(\partial U/\partial l)_T = f - T\,(\partial f/\partial T)_l,$$

der Energieterm aus der linearen Extrapolation der gefundenen Kurve $f = f(T)$ auf den absoluten Nullpunkt hin oder durch Einsetzen des aus der Kurve abgelesenen Wertes $(\partial f/\partial T)_l$ in die letztgenannte Gleichung. Die Unsicherheit der Extrapolation aus dem meßtechnisch erfaßbaren Bereich auf den absoluten Nullpunkt hin ist in Abb. 27 demonstriert. Die Unsicherheit der zweiten Methode [Berechnung von $(\partial U/\partial l)_T$] dürfte zu einer ähnlichen Fehlerbreite führen.

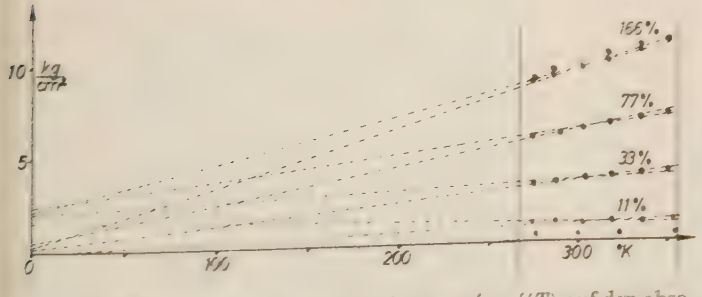


Abb. 27. Unsicherheit der Extrapolation von $f = f(T)$ auf den absoluten Nullpunkt hin. Rechter, abgetrennter Teil der Abbildung nach *Treloar* [12].*)

*) In der Literatur wird stets nur der rechts abgeteilte Bereich wiedergegeben.

Bei Messungen, die nach dem eben aufgezeigten Verfahren vorgenommen werden, muß nach Einstellung jeder neuen Meßtemperatur bzw. jeder neuen relativen Dehnung zunächst das Abklingen der stets vorhandenen Relaxationseffekte abgewartet werden. Die verschiedenen Verfasser geben für diese Wartezeiten Werte an, die in der Größenordnung von etwa 30 min liegen.

Nach Messungen, die von uns durchgeführt wurden, beträgt der Gesamtkraftabfall bei der gewählten Arbeitstemperatur von 31°C in den ersten hier diskutierten Stufen jedoch höchstens etwa 5% und erfolgt mit einer Relaxationszeit von ungefähr 30 sec. Die zunächst von außen geleistete Arbeit wird also während eines Zeitraumes, der innerhalb unserer Meßzeit liegt, mit einem Anteil von ca. 5% vom Material über Relaxationseffekte abgebaut und für den Fall, daß er in Wärme umgewandelt wird, von unserer Meßanordnung erfaßt. Falls die Relaxationszeiten etwa 10mal so groß sein würden (was bei den letzten Stufen der Dehnung tatsächlich der Fall ist, siehe unten), so würde zumindest ein Teil des damit über längere Zeiten fließenden geringen Wärmestromes nicht mehr von der Apparatur aufgezeichnet werden und meßtechnisch verloren gehen.

An dieser Stelle soll auf eine Erscheinung hingewiesen werden, die im Endbereich der Dehnung sehr stark ins Auge fällt: Bei Dehnungen über $\alpha = 3$ hinaus tritt eine sehr starke Erhöhung der β-Werte über den Wert 1 hinaus auf bis zu Werten von ungefähr 2,5. Dieser Effekt ist zweifellos auf die freiwerdende Kristallisationswärme zurückzuführen. Bei der Entlastung erreichen die pro Stufe aufgenommenen Wärmemengen ebenfalls Werte, die den gleichzeitig abgegebenen Arbeitsbetrag um das 2,5–3fache übertreffen. Es ist dies auf die bei der Entlastung auftretende Dekristallisation zurückzuführen. Eine Erklärung dafür, daß die bei der Dekristallisation pro Stufe aufgenommenen Wärmemengen bei einzelnen Messungen (s. Abb. 11 und 12) zum Teil bedeutend größer gemessen wurden als die beim Dehnen auftretenden Kristallisationswärmen, ist im Zeitverhalten des Kristallisationsablaufes zu suchen. Man vergleiche hierzu Messungen, die von *J. P. Ehrbar* und *Ch. G. Boissonnas* [13] an Kautschukproben durchgeführt

wurden. Die beiden Verfasser fanden, daß die Zeitkonstanten für Kristallisation und Dekristallisation in starkem Maße unterschiedlich sind. Nach ihren Messungen verläuft die Kristallisation bedeutend langsamer als der Dekristallisationsvorgang. Diese Geschwindigkeitsunterschiede müssen nach unseren Messungen für die partielle Kristallisation *ganz zu Ende* der überhaupt möglichen Dehnung, also kurz vor der Zerreißgrenze des Materials, besonders hoch sein.

Dies ergibt sich aus den folgenden Überlegungen: Treten im Verlauf der von uns durchgeführten Messungen neben quasi spontanen Effekten Zeitvorgänge mit thermischen

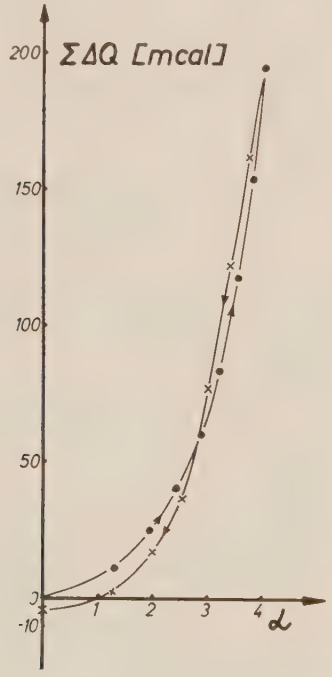


Abb. 28. Wärmebilanz bei hoher Dehnung

Begleiteffekten auf, deren Ablaufzeiten die für die jeweilige Dehnungsstufe vorgesehene Meßzeit (Neueinstellung des thermischen Gleichgewichtes, ca. 10 min) wesentlich übersteigen, so fallen die von der Apparatur und dem zugehörigen Schreiber erfaßten $\dot{q}$-Kurven nur sehr langsam gegen die Null-Linie ab. D. h. die quasi spontan auftretenden thermischen Effekte werden in ihrer vollen Größe erfaßt, während Vorgänge mit großer Zeitkonstante sich lediglich als geringfügige Nullpunktsverschiebungen zu erkennen geben. *Ehrbar* und *Boissonnas* stellten fest, daß der Kristallisationsvorgang nach einem anfänglichen schnell ablaufenden Mechanismus auch noch Teilvorgänge enthält, die sich über Zeiten erstrecken, welche unsere Meßzeiten *erheblich* überschreiten. Berücksichtigt man diese Tatsache und die gegebene Apparaturempfindlichkeit, so wird klar, daß solche Langzeiteffekte von unserer Apparatur zumindestens nicht vollständig erfaßt werden. Da die Dekristallisation (wie von den erwähnten Verfassern gefunden wurde) aber mit erheblich geringeren Zeitkonstanten abzulaufen pflegt, dürfte die Erfassung der im Verlauf der Entspannung auftretenden ther-

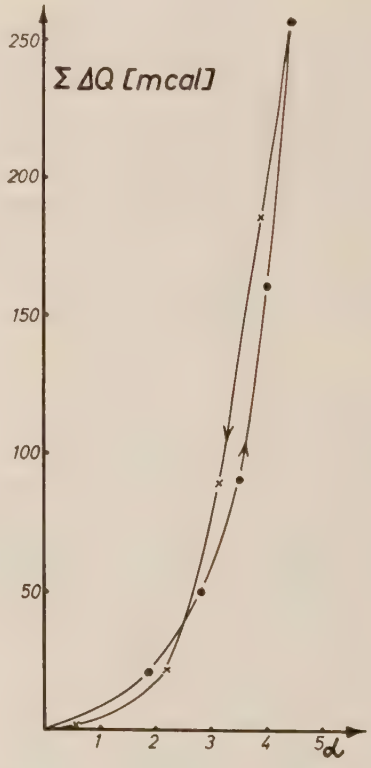


Abb. 29. Wärmebilanz bei hoher Dehnung

mischen Effekte mit unserer Apparatur keinerlei Schwierigkeiten machen.

Inwieweit unsere Apparatur die thermischen Effekte in ihrer Gesamtheit zu erfassen vermag, erkennt man, wenn man die beim Dehnen auftretenden Wärmemengen addiert und von der so gefundenen Gesamtwärme die bei der Entlastung aufgenommenen Wärmemengen wieder abzieht. Werden alle auftretenden Wärmeeffekte erfaßt, so muß $\Sigma \Delta Q_{\text{Dehnung}} - \Sigma \Delta Q_{\text{Entlastung}} = 0$ sein (bis auf irreversible Anteile wie Reibung oder Materialveränderung), Die Abb. 28 und 29 zeigen solche $\Sigma \Delta Q$-Kurven. (Die Abb. 13 und 14 sind die dazugehörigen β-Kurven.)

In den Abbildungen sind die bis zur jeweiligen Verlängerung insgesamt auftretenden Wärmemengen gegen α aufgetragen. Von dem beim Dehnen erhaltenen Endwert sind sodann die beim Entlasten gemessenen Wärmeaufnahmen wieder stufenweise abgezogen worden. Die beiden Kurven zeigen, daß die „Bilanz" in beiden Fällen stimmt: es sind keine thermischen Vorgänge aufgetreten, die von der Apparatur nicht erfaßt worden wären und ebenfalls keine nennenswerten irreversiblen Effekte[20].)

Anders liegen die Dinge hingegen bei den Kurven in den Abb. 30 und 31. Schon die zugehörigen β-Kurven (Abb. 11 und 12) zeigen eine starke Überhöhung der Entlastungskurve über die Dehnungskurve. Die Kurven (Abb. 30 und 31) lassen den Grund erkennen: die bei der Entlastung aufgenommenen Wärmemengen übersteigen die bei der Dehnung abgegebenen Wärmemengen um relativ erhebliche Beträge.

Da diese Erscheinungen nur dann auftreten, wenn die Probe bis kurz vor die Zerreißgrenze gedehnt wird, wäre dies gemäß den Feststellungen von *J. P. Ehrbar* und *Ch. G. Boissonnas* am einfachsten so zu deuten, daß gerade in diesem letzten Teil der Dehnung die Kristallisationsvorgänge mit so großer Zeitkonstante ablaufen, daß die begleitenden Wärmeeffekte von der Apparatur nicht mehr voll erfaßt werden können. Die bei der Entlastung aufgenommenen Wärmemengen hingegen gelangen mit ihrem vollen Betrag zur Registrierung und sind somit für die auftretenden Differenzen verantwortlich zu machen.

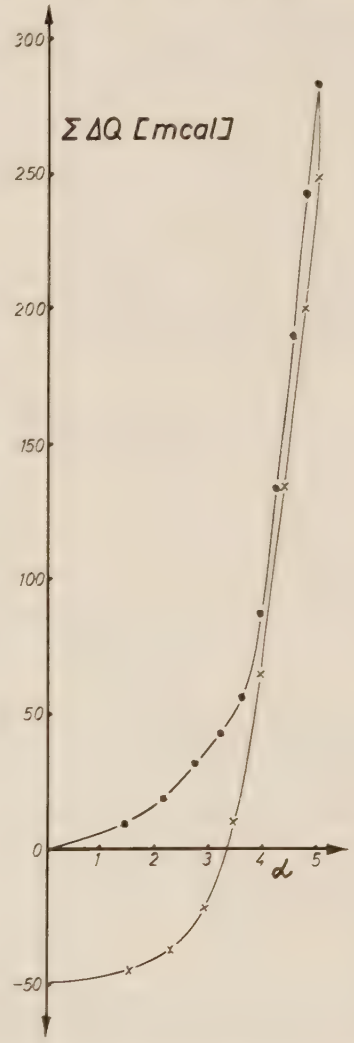


Abb. 30. Wärmebilanz bei *extrem* hoher Dehnung

Man könnte jedoch noch an eine andere Möglichkeit der Ausdeutung dieses Effektes denken, nämlich, daß man beim Dehnen der Probe bis kurz vor die Zerreißgrenze ein partielles inneres Zerreißen einzelner Ketten für den gefundenen Effekt verantwortlich

[20]) Zur Abschätzung der durch innere Reibung dissipierten Energie: Irreversible Vorgänge sind einmal bedingt durch das Aufeinandergleiten der Ketten bei der Umordnung („Mikroviskosität" s. *K. Überreiter* (14): Flüssigkeiten mit fixierter Struktur). Irrevesibel aber wird andererseits auch Energie dissipiert, wenn aus der Probe Wärme abgegeben oder aufgenommen wird (Entropieerzeugung durch Wärmeströme).

Letzterer Anteil verschwindet, wenn die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung gegen Null geht. Dafür ist durch die von uns gewählte extrem niedrige Verformungsgeschwindigkeit gesorgt. Den ersteren Anteil, die Reibung zwischen den Ketten, kann man abschätzen, wenn man mit allem Vorbehalt auf in der Literatur genannte Werte der Mikroviskosität zurückgreift. Nach *Trouton* (15) gilt:

$$A = 3\,\eta\,v\,V\left(\frac{1}{l_0} - \frac{1}{l}\right),$$

wobei: A = Reibungsarbeit, η = Zähigkeit, v = Verformungsgeschwindigkeit, V = Volumen der Probe, l_0 = Anfangslänge der Probe, l = Länge nach Verformung. Nimmt man bei Naturkautschuk für η einen Wert von ungefähr 10^6 *Poise* an [*W. Kuhn* (16), *W. Brenschede* (17)], dann ergibt sich für eine Verformung um 100% und $v = 0{,}165$ cm/sec, $V = 0{,}12$ cm³, $l_0 = 2$ cm und $l = 4$ cm:

$$A = 1{,}5 \cdot 10^4 \text{ erg}.$$

Diese Reibungsarbeit wird in der Probe in Wärme umgewandelt und liefert:

$$Q_{\text{Reibung}} = 0{,}36 \text{ mcal}.$$

Für eine Dehnung um 100% war bei unseren Proben eine Arbeit von ungefähr 30 mcal notwendig (Tabelle, s. später). Die dabei freiwerdende Wärmemenge belief sich auf etwa 15 mcal. Die oben abgeschätzte Reibungswärme ist also gegen diesen Betrag vernachlässigbar klein. Bei erheblich höheren Dehnungsgeschwindigkeiten (*M. P. Votinov* und *E. V. Kuvsinskij* (18)] ist der Reibungsanteil jedoch nicht mehr zu vernachlässigen.

macht. Dieser partielle Zerreißvorgang müßte irreversibel sein; beim Dehnungsprozeß würde bei dieser Interpretation ein Teil der aufgewendeten mechanischen Arbeit für den Zerreißvorgang aufzuwenden sein und zu

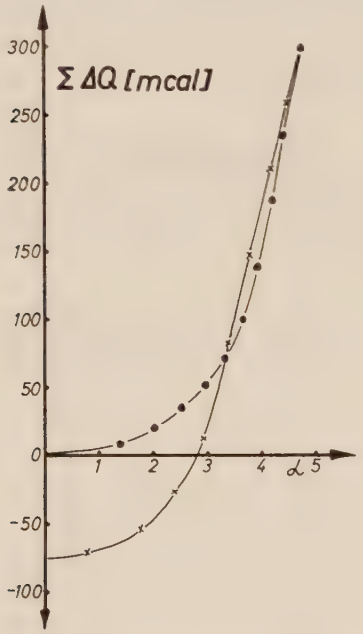


Abb. 31. Wärmebilanz bei *extrem* hoher Dehnung

einer irreversiblen Erhöhung der Inneren Energie führen (Neuschaffung von Innerer Oberfläche). Die neugebildeten Kettenenden bezw. gelösten Haftpunkte können aber bei der Entlastung wegen der damit gegebenen Erhöhung der Konfigurationsmöglichkeiten zu einer größeren Entropieänderung Anlaß geben und die bei der Entlastung vergrößerte Wärmeaufnahme bedingen.

Solange jedoch die zuerst aufgeführte Deutung nicht durch Messungen mit genügend langer Wartezeit und Empfindlichkeit widerlegt werden kann, halten wir sie für die Ausdeutung des gefundenen Effektes für besser geeignet.

Nach dem auf den Seiten 2, 6 und 13 erläuterten Verfahren wurde bisher von verschiedenen Verfassern eine Auseinandernahme der Rückstellkraft in energie- und entropieelastischen Anteil vorgenommen. Abb. 32 zeigt eine der nach diesem Verfahren gewonnenen Kurven. Aus ihr geht hervor, daß der energieelastische Anteil nur zu etwa 20% an der Gesamtzustandsänderung beteiligt ist. Eine Erklärung für diesen energieelastischen Anteil wurde von *K. H. Meyer* (7) in der Volumenänderung des Kautschuks bei der Dehnung gesucht. Nach allgemeingültigen thermodynamischen Beziehungen gilt:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T ;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot T - P .$$

Da die Volumenänderungen des Kautschuks im Anfangsbereich der Dehnung stets relativ klein im Vergleich zu der bei anderen Stoffen gemessenen sind (in Tabellen wird meist $\mu = 0{,}5$ angegeben, d. h. Volumenkonstanz bei der Dehnung) und ihre meßtechnische Erfassung deshalb mit hohen Schwierigkeiten verknüpft ist, sind bisher nur wenige Messungen dieser Volumenänderungen durchgeführt worden (z. B. *Holt* und *Mc Pherson* (19)]. Setzt man in obige Beziehung die Werte

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 6{,}61 \cdot 10^{-4}\ \text{grad}^{-1}$$

und

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\,5{,}10 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}^2/\text{dyn}$$

[nach *A. H. Scott* (20)] ein, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 1{,}3 \cdot 10^7\ \text{erg/cm}^3\ \text{grad};$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 3{,}9 \cdot 10^9\ \text{erg/cm}^3 .$$

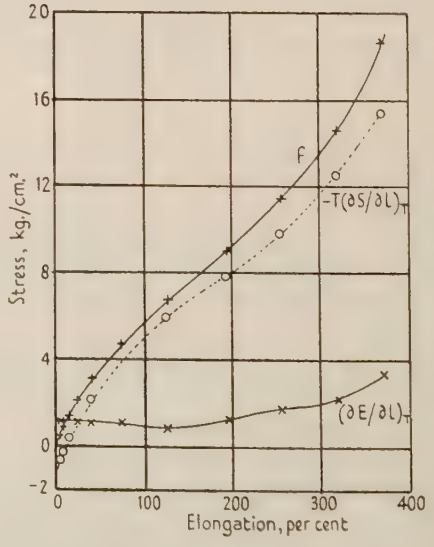


Abb. 32. Änderung der Inneren Energie (hier = E) und Entropie bei der Dehnung von Kautschuk [aus *Treloar* (12)]

Es soll im folgenden $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ näher betrachtet werden. Um mit dem durch obige Rechnung gewonnenen Zahlenwert Anschluß an die in dieser Arbeit interessierende Größe $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T$ zu gewinnen, ist es notwendig, den Ausdruck $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ mit $\left(\frac{\partial V}{\partial l}\right)_T$ zu multiplizieren. Uns interessieren für diesen Fall nur die Volumenänderungen bei einer Dehnung für $\alpha < 3$. Um über die in diesem Bereich zu erwartenden geringen Volumenänderungen bei der Dehnung größenordnungsmäßig einen Zahlenwert zu erhalten, schließen wir uns einer Rechnung von *K. H. Meyer* (7) an. Aus der Kompressibilität und dem *E*-Modul von Kautschuk errechnet *K. H. Meyer* (7) für eine um 100% gedehnte Kautschukprobe eine Volumenänderung von ungefähr 0,02%. Mit Hilfe des Zahlenwertes

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 3{,}9 \cdot 10^9 \text{ erg/cm}^3$$

ergibt sich somit für die Änderung der Inneren Energie des Probekörpers bei einer Dehnung um 100%:

$$U_{\text{Vol}} = 3{,}9 \cdot 10^9 \cdot 0{,}0002 \text{ erg/cm}^3 \simeq 8 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$$
$$= 1{,}91 \cdot 10^{-2} \text{ cal/cm}^3 .$$

D. h. bei der Dehnung eines Kautschukkörpers um 100% werden von der zugeführten mechanischen Energie $1{,}9 \cdot 10^{-2}$ cal/cm³ als Änderung der Inneren Energie im Material festgelegt. Bei unseren Messungen ergab sich[21]):

Tabelle 2

Versuch Nr.	α	Stufenzahl	ΔE/Stufe (mcal)	$\Sigma \Delta E$ bis $\alpha = 1$	$\frac{U_{\text{Vol}}}{\Sigma \Delta E}$	$\frac{\Sigma \Delta Q}{\Sigma \Delta E}$	$\frac{U_{\text{Vol}} + \Sigma \Delta Q}{\Sigma \Delta E}$
84	1,09	3	11,7	35,1	0,17	0,46	0,63
85	1,03	3	11,7	35,1	0,17	0,43	0,60
86	0,99	5	5,85	29,2	0,21	0,44	0,65
87	0,96	5	5,85	29,2	0,21	0,53	0,74

Aus der letzten Spalte geht hervor, daß ungefähr 30% der aufgewendeten mechanischen Arbeit weder als Wärme erfaßt werden, noch als Änderung der Inneren Energie, bedingt durch Volumenvergrößerung, erklärt werden können. Dieser Differenzbetrag kann nur als Änderung der Inneren Energie des Probekörpers interpretiert werden. Da eine Änderung der mittleren Molekülabstände sich wohl im wesentlichen in Form einer Änderung des Volumens bemerkbar machen würde und somit zu dem Ausdruck $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ beitragen würde, ist anzunehmen, daß ein wesentlicher Teil dieser Energieänderungen entweder durch Beanspruchung von Valenz-*Winkeln* oder durch Änderungen in der Nahordnung (gegenseitige Orientierung) der Kettenteile zustande kommt. Es zeigt sich also, daß bei unseren Untersuchungen auch für den Anfangsbereich der Dehnung einer Kautschukprobe eine keinesfalls zu vernachlässigende Änderung der Inneren Energie des Probekörpers auftritt und zumindest in dem Zeitraum der jeweiligen Messung nicht durch Konfigurationsänderungen im Material abgebaut wird. Für die in der Technik üblichen Beanspruchungszeiten von Kautschuk dürfte diese Tatsache von Bedeutung sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei auch an dieser Stelle für die stetige und großzügige Förderung dieser Arbeit verbindlicher Dank ausgesprochen.

Für die Herstellung und Überlassung der Kautschukproben danken wir den Bayer-Werken, Leverkusen, herzlich, insbesondere Herrn Studienrat *Ecker* von der Kautschuk-Technologischen Abteilung.

Zusammenfassung

Mit einem Kalorimeter hochempfindlicher Bauart ließ sich die bei Deformationen von Kautschuk und anderen gummielastischen Stoffen auftretende Wärmetönung im Vergleich zur mechanischen Arbeit bestimmen. Dabei konnte das Verhalten in kleinen Deformationsstufen abgetastet werden, so daß eine näherungsweise *differentielle* Analyse möglich ist.

Die Ergebnisse zeigen, daß im Bereich der Deformation bis zur relativen Dehnung von $\frac{\Delta l}{l_0} \simeq 3$ die Wärmewerte stets kleiner als die mechanischen Arbeiten sind. Bei sehr hohen Dehnungen kann die dann auftretende Dehnungskristallisation auch größere Wärmemengen liefern, als der aufgewendeten mechanischen Arbeit entspricht.

Nach der thermodynamisch-statistischen Theorie der Kautschukelastizität sollte als Folge einer reinen Entropieelastizität die aufgewendete mechanische Arbeit stets gleich der abgegebenen Wärme sein. Ein

[21]) Es sind nur solche Messungen angeführt, bei denen ein α-Wert in der Nähe von $\alpha = 1$ auftrat. Aus den Dimensionen der verwendeten Probe errechnet sich: $V_{\text{Probe}} = 0{,}32$ cm³; also $U_{\text{Vol}}^{\alpha=1} = 6{,}1$ mcal.

Teil der Abweichungen läßt sich verstehen, weil bei einer Dehnung auch Volumenaufweitungen auftreten und damit Arbeit gegen die Kohäsionskräfte der Molekülteile zu leisten ist. Für den verbleibenden Rest der Änderung der Inneren Energie könnte man zum Teil eine Deformation der Valenzwinkel bei der Verformung des Netzwerkes oder eine Änderung in der Nahordnung der Kettenteile verantwortlich machen. Derartige Deformationen bauen sich unter Umständen nach kurzer Zeit durch Umlagerung im Kleinen wieder ab und sind als Ursache der anfänglichen Relaxation nach einer Dehnung anzusehen.

Schrifttum

1) *Wöhlisch, E.*, Verh. Phys.-Med. Ges. Würzburg, N. F. **51**, 53 (1926).
2) *Meyer, K. H., G. v. Susich* u. *E. Valko*, Kolloid-Z. **59**, 208 (1932).
3) *Müller, F. H.* u. *Ad. Engelter*, Rheol. Acta **1**, 39 (1958).
4) *Meyer, K. H.* u. *C. Ferri*, Helv. Chim. Acta **18**, 570 (1935).
5) *Kuhn, W.*, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936).
6) *Kuhn, W.* u. *H. Kuhn*, Helv. Chim. Acta **29**, 1615 (1946).
7) *Meyer, K. H.* u. *A. J. A. van der Wyk*, Helv. Chim. Acta **29**, 1842 (1946).
8) *Engelter, Ad.* u. *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **157**, 89 (1958).
9) *Gorke, K.* u. *E. Jenckel*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **60**, 573 (1956).
10) *Jones, H. G.* and *H. A. Yiengst*, Ind. Eng. Chem. **32**, 1354 (1940).
11) *Kruse, J.*, Kolloid-Z. **122**, 65 (1951).
12) *Treloar, L. R. G.*, The Physics of Rubber Elasticity (Oxford 1949).
13) *Ehrbar, J. P.* u. *Ch. C. Boissonnas*, Helv. Chim. Acta **38**, 125 (1955).
14) *Ueberreiter, K.*, Z. Physik. Chem. (B) **46**, 157 (1940).
15) *Trouton*, siehe *E. Jenckel*, Kolloid-Z. **84**, 266 (1938).
16) *Kuhn, W., O. Künzle* u. *A. Preissmann*, Helv. Chim. Acta **30**, 464 (1947).
17) *Brenschede, W.*, zitiert von *W. Kuhn* (16).
18) *Votinov, M. P.* u. *E. V. Kuvsinskij*, J. Techn. Physik (Moskau) **28**, 2022 (1958).
19) *Holt*, and *McPherson*, Rubb. Chem. Technol. **10**, 412 (1937).
20) *Scott, A. H.*, Bur. Stand. J. Res. **14**, 99 (1935).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich) und dem Institute for Rubber Research and Development Bogor (Indonesien)

Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Naturkautschuklösungen

Von O. Kratky und H. Sand

Mit 20 Abbildungen in 23 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 7. Juni 1960)

1. Primärstruktur des Naturkautschuks

Es mag auch für den rein wissenschaftlich eingestellten Leser interessant sein, daß trotz zunehmender Produktion von synthetischem Kautschuk (1959 etwa 1,5 Millionen Tonnen) die Erzeugung von Naturkautschuk keineswegs zurückgegangen ist und mit fast zwei Millionen pro Jahr[1]) noch über der Produktion des synthetischen Produktes liegt. Das unverändert große technische und wissenschaftliche Interesse am Naturprodukt ist danach verständlich.

Die chemische oder Primärstruktur des Naturkautschuks als eines makromolekularen 1-4-cis-Polyisoprens ist durch die klassischen Arbeiten von *Harries*, *Staudinger* u. a. gesichert[2]). In neueren Untersuchungen von *Schulz*[3]) und Mitarb. konnten geringe Verzweigungen festgestellt werden. Das mittlere Molekulargewicht liegt nach osmotischen Messungen in der Größenordnung von 10^6 [4,5]), nach Lichtstreuungsmessungen von *Schulz*[3]) und Mitarb. bei 1,3 bis $1{,}4 \cdot 10^6$. Bei einem Formelgewicht des monomeren Restes von 68 sind im Mittel etwa $1{,}4 \cdot 10^6 \cdot 68 = 2 \cdot 10^4$ Grundbausteine in einem Kautschukmolekül aneinandergereiht. Die Konfiguration des Kautschuks als 1,4-cis-Polyisopren ist durch *K. H. Meyer* und *H. Mark* auch röntgenographisch gesichert[6]). Die *c*-Translation des gedehnten, kristallisierten Kautschuks beträgt 8,2 Å. Sie enthält zwei Isoprenreste, so daß jeder in der Projektion auf die *c*-Achse 4,1 Å beansprucht. Nun sind zwei Anord-

[1]) *H. Herbert*, Prakt. Chem. **1959**, H. 6.
[2]) Zusammenstellung der Literatur bei *C. C. Davies* und *J. T. Blake*, Chemistry and Technology of Rubber, 130 (1937); ferner *R. Pummerer* und *H. Pahl*, Chem. Ber. **60**, 2152 (1927); – *H. Staudinger*, Chem. Ber. **63**, 921 (1930); Ann. Chem. **488**, 153 (1931); Angew. Chem. **49**, 801 (1936); – *K. H. Meyer* und *H. Mark*, Makromolekulare Chemie (Leipzig 1950); – *J. Le Bras*, Grundlagen der Wissenschaft und Technologie des Kautschuks (Stuttgart 1956).
[3]) *G. V. Schulz, K. Altgelt* und *H. J. Cantow*, Makrom. Chem. **21**, 13 (1956); *K. Altgelt* und *G. V. Schulz*, ibid. **32**, 66 (1959).
[4]) *G. F. Bloomfield*, J. Rubber Res. Inst. Malaya **13**, 271 (1951).
[5]) *W. C. Carter, R. L. Scott* und *M. Magat*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1480 (1946).
[6]) *K. H. Meyer* und *H. Mark*, Chem. Ber. **61**, (1928); *K. H. Meyer* und *H. Mark*, Makromolekulare Chemie, S. 249ff. (Leipzig 1950).

nungen der gestreckten Kette möglich, aus denen sich die halben Identitätsabstände tatsächlich zu 4,1 bzw. 4,2 Å errechnen. In der etwas gewinkelten Kette beansprucht ein Isoprenrest bei größter Streckung 4,4 Å.

Wesentlich weniger gut fundiert sind unsere Kenntnisse über die Sekundärstruktur, d. i. die Molekülgestalt im festen Zustand und in Lösung. Nun hat sich die Röntgenkleinwinkelmethode als aussichtsreiches Verfahren zum Studium gelöster Makromoleküle erwiesen, und es wird in der vorliegenden Arbeit über die – unseres Wissens – erstmalige Anwendung dieser Methode auf die Kautschuklösungen berichtet. Wir konnten dabei auf Erfahrungen aufbauen, die wir bei gleichartigen Untersuchungen an Cellulosenitratlösungen gesammelt hatten[7]). In der in unserem Arbeitskreis entwickelten Streutheorie des verknäuelten Fadenmoleküls besitzen wir ein gesichertes Fundament für die Diskussion der Ergebnisse. Wir wollen zunächst diese Theorie kurz umreißen, dann die experimentelle Methodik skizzieren und schließlich die gewonnenen Ergebnisse besprechen.

2. Zur Theorie der Streuung von Röntgenstrahlen an Lösungen von verknäuelten Fadenmolekülen[8])

Zur Bestimmung des Verknäuelungsgrades gelöster Fadenmoleküle wurde eine Reihe von Methoden herangezogen. Die Viskosität und die mit der Ultrazentrifuge bestimmte Sedimentationsreibung führen nur über komplizierte, mit Näherungsannahmen belastete Theorien auf die Gestalt des Fadenknäuels. Die Lichtstreuung ermittelt immerhin hypothesenfrei den „Trägheitsradius" R, der im Falle des unverzweigten statistischen Knäuels unmittelbar auf den mittleren Endpunktsabstand der Moleküle, genauer die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat $\sqrt{\overline{r^2}}$ führt. Da man bei gleichzeitiger Kenntnis des Molekulargewichtes und gegebener Primärstruktur die sog. „hydrodynamische Länge" L im gestreckten Zustand ausrechnen kann, erhält man im Kontraktionsgrad

$$q = \frac{\sqrt{\overline{r^2}}}{L} \qquad [1]$$

ein Maß für die Verknäuelung.

W. Kuhn[9]) verwendet bekanntlich zur Charakterisierung der Molekülgestalt das „statistische Fadenelement" A. Zerlegen wir das Fadenmolekül in Stücke der Länge A und fügen sie irrflugartig aneinander, so soll ein Linienzug erhalten werden, der den gleichen Endpunktsabstand – genauer den gleichen Wert $\sqrt{\overline{r^2}}$ – aufweist wie das wirkliche Molekül. Das Molekül der Länge L besteht nun aus

$$n = \frac{L}{A} \qquad [2]$$

statistischen Fadenelementen, so daß der Endpunktsabstand bei irrflugartiger Aneinanderfügung gegeben ist durch

$$\sqrt{\overline{r^2}} = A\sqrt{n} \quad \text{(Irrflugformel)}. \qquad [3]$$

Aus [2] und [3] folgt sofort

$$A = \frac{\overline{r^2}}{L}. \qquad [4]$$

Wir können also aus der hydrodynamischen Länge L (entnommen aus dem Molekulargewicht) und dem Endpunktsabstand

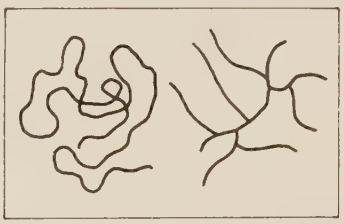


Abb. 1. Unverzweigtes und verzweigtes Fadenmolekül

(entnommen aus der Lichtstreuung) das statistische Fadenelement A ausrechnen. Die Gültigkeit dieser einfachen Beziehung ist allerdings an folgende Voraussetzungen geknüpft:

1. Das Molekül darf keine Verzweigungen besitzen. Diese würden bei festgehaltener Verknäuelung die Knäuelgröße verringern, also auch die aus der Lichtstreuung als Endpunktsabstand berechnete Größe $\sqrt{\overline{r^2}}$. Um-

[7]) *O. Kratky* und *H. Sembach*, Makromol. Chem. **18/19**, 463 (1956); *O. Kratky* und *H. Breiner*, Makromol. Chem. **25**, 134 (1958).

[8]) Die Röntgenkleinwinkelmethode als solche muß als bekannt vorausgesetzt werden. Auf neuere zusammenfassende Darstellungen sei verwiesen: *P. Kaesberg, J. W. Anderegg* und *M. B. Webb*, Size of Particles and Lattice Defects in: Handbuch der Physik, Band XXXII herausgeg. von *S. Flügge* (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1957); *O. Kratky*, Z. Elektrochem. **60**, 245 (1956); Naturwiss. **42**, 237 (1955); Angew. Chem. (im Druck); Makromol. Chem. (im Druck); *G. Porod*, Makromol. Chem. **35**, 1 (1960); *V. Gerold*, Z. angew. Physik **9**, 43 (1957).

[9]) *W. Kuhn*, Experienta (Basel) **1**, 1 (1945); ferner zahlreiche Arbeiten von *W. Kuhn* und Mitarb., insbesonders in Helv. chim. Acta.

gekehrt braucht man, um aus einem Molekül vorgegebener hydrodynamischer Länge L einen Knäuel bestimmter „Kleinheit" – wenn wir so sagen dürfen – zu erzeugen, eine stärkere Verknäuelung, wenn es sich um ein unverzweigtes Molekül handelt, als wenn eine Verzweigung gleichzeitig mithilft, die Gesamtdimension zu verringern (Abb. 1).

2. Die Beziehung [2] setzt die einem ungestörten Irrflug entsprechende Gestalt voraus. Raumerfüllungseffekte, Wechselwirkungen von Molekülteilchen aufeinander u. a. sind nicht in Betracht gezogen.

Diese Hinweise machen es verständlich, daß ein starkes Bedürfnis entsteht, die Verknäuelung nicht wie bei den besprochenen Methoden auf dem Wege über die Gesamtgröße des Moleküls zu erfahren, sondern aus Messungen zu erschließen, die unmittelbar kleine Bereiche des Moleküls erfassen. Da die Röntgenstrahlung mit ihrer kurzen Wellenlänge eine überaus feine Sonde darstellt, liegt es nahe, sie für diese Aufgabe heranzuziehen. Nach allgemeinen optischen Prinzipien gehen Größe des beugenden Objektes und Beugungswinkel antibat, und wir können als grobe Orientierung für die Lage des für eine Dimension l charakterisierten Streubereiches setzen

$$\lambda = 2\, l\, \vartheta\,. \qquad [5]$$

Das statistische Fadenelement liegt bei zahlreichen, mit verschiedenen Methoden untersuchten Fadenmolekülen im Bereich von 10 bis 200 Å, während die in Betracht kommende Wellenlänge, die CuK_α-Linie, einen Wert von nur 1,54 Å besitzt, so daß wir von vornherein den maßgeblichen Beugungseffekt bei kleinen Winkeln zu erwarten haben. Die ersten Experimente, die den Nachweis brachten, daß an Lösungen von fadenförmigen Makromolekülen tatsächlich eine Kleinwinkelstreuung auftritt, wurden gemeinsam mit *Sekora* und *Treer*[10]) 1942 mitgeteilt. Danach liefern weder die festen makromolekularen Substanzen noch die reinen Lösungsmittel im Kleinwinkelbereich eine größenordnungsmäßig vergleichbare Streuintensität. Nach dem Krieg haben wir diese Arbeitsrichtung wieder aufgenommen unter maßgeblicher theoretischer Beteiligung von *G. Porod*. Orientierende Messungen der Gestaltsbestimmungen wurden schon vor längerem an Polyvinylbromid[11]) sowie an kürzeren Ketten (Dijodparaffinen)[12]) durchgeführt, exakte Messungen bis zu genügend kleinen Winkeln waren aber erst nach Erreichung eines entsprechenden Standes der experimentellen Technik möglich und sind jüngeren Datums[7]).

Von der Theorie der Röntgenstreuung an Lösungen von Fadenmolekülen[11], [13]) sollen hier nur die Ergebnisse plausibel gemacht werden, ohne sie quantitativ zu begründen. Zunächst ist zu bemerken, daß wir als das rationelle Maß für den Verknäuelungsgrad die Persistenzlänge a betrachten, jene auf dem Fadenmolekül abgetragene Strecke, entlang welcher der mittlere Richtungscosinus mit der Ausgangsrichtung auf den Wert 1/e abgesunken ist. Der mittlere cosinus der Fortschreitungsrichtung mit der Ausgangsrichtung nimmt beim Weiterschreiten entlang dem Molekül also in gleicher Weise ab wie etwa die Intensität eines Lichtstrahls beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium. Wie sich leicht beweisen läßt, ist die Persistenzlänge gleich dem halben statistischen Fadenelement

$$a = \frac{A}{2}\,. \qquad [6]$$

Wenn wir oben sagten, daß allgemein die Größe des beugenden Objektes und die Beugungswinkel antibat verlaufen, so gilt dies auch für verschiedene Winkelbereiche der Streukurve ein und desselben Objektes. Bei kleinen Winkeln treten vor allem die großen Dimensionen des beugenden Objektes in Erscheinung, die großen Winkel dagegen hängen mit seiner Feinstruktur zusammen.

Nach dem Gesagten ist nun verständlich, daß die Streuung an einem Fadenknäuel bei den kleinsten Winkeln ein Ausdruck für die Größe des Knäuels als Ganzes darstellt. Da eine kugelähnliche korpuskulare Partikel einen Streuverlauf zeigt, der etwa einer *Gauss*schen Kurve entspricht, wird Gleiches für den innersten Teil der Streuung des Fadenknäuels gelten (Abb. 2a), wobei die Breite der Kurve (als Maß können wir etwa die Halbwertsbreite nehmen) der Knäuelgröße antibat geht. Dieses Ergebnis ist äquivalent mit den Aussagen der *Debye*-Theorie[14]) über die Lichtstreuung an Fadenknäueln. Im Vergleich zur großen Lichtwellenlänge

[10]) *O. Kratky, A. Sekora* und *R. Treer*, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942).

[11]) *O. Kratky* und *G. Porod*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **68**, 1106 (1949).

[12]) *O. Kratky, G. Porod* und *A. Sekora*, Mh. Chem. **78**, 295 (1948).

[13]) *G. Porod*, J. Polymer Sci. **10**, 157 (1953).

[14]) *P. Debye*, J. Appl. Physics **15**, 338 (1944); **17**, 392 (1946); J. Physic. Colloid Chem. **51**, 18 (1947).

ist aber der Fadenknäuel eher klein, daher sind dort die beugenden Winkel im Sinne von Beziehung [4] um einen Faktor $\lambda_{\text{sichtbar}}/\lambda_{\text{Röntgen}}$, also einige tausendmal, vergrößert. Was bei der Röntgenstreuung im allerinnersten Teil der Streukurve auftritt, erfüllt bei der Lichtstreuung bereits den ganzen Streubereich von 0 bis 180° C.

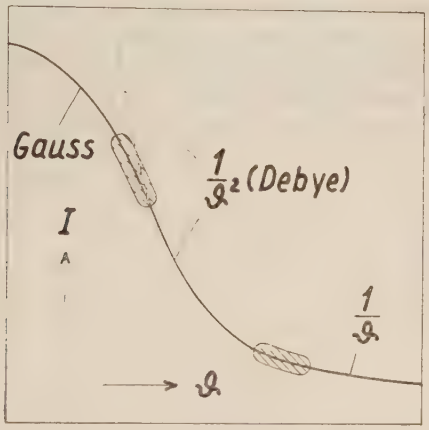


Abb. 2a. Streuintensität I gegen ϑ

eine ansteigende, in ihrer Verlängerung durch den Nullpunkt gehende Gerade. In dieser Darstellung kann durch Extrapolation der beiden geradlinigen Äste in Richtung gegen den *Übergangsbereich* ein charakteristischer Punkt gefunden werden, dessen Abszisse ϑ^* nach dem Dargelegten ein Maß für den Verknäuelungsgrad sein muß; je gestreckter

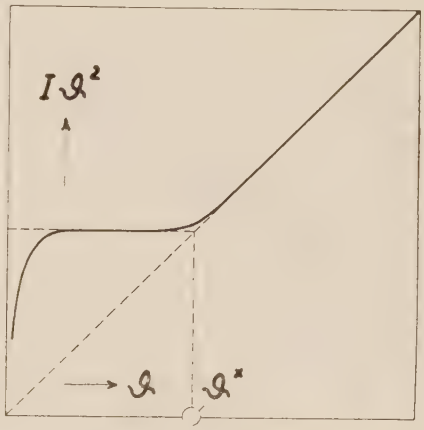


Abb. 2b. $I\,\vartheta^2$ gegen ϑ

Wir wenden uns wieder der Röntgenstreuung zu und fragen, was auf den *Gauss*schen Bereich nach außen hin folgt. Eine irrflugartige Aneinanderfügung von Massen, wie sie der statistische Fadenknäuel darstellt, liefert nach den Untersuchungen von *Debye*[14]) eine Streuung gemäß $1/\vartheta^2$. Bei diesen größeren Winkeln tritt nicht mehr der ganze statistische Knäuel in Erscheinung, aber immerhin so große Bereiche, daß die irrflugartige Massenverteilung wirksam wird, was eben den $1/\vartheta^2$-Verlauf verlangt. Schreiten wir dann zu noch größeren Winkeln fort, so wird der Bereich, der noch interferenzmäßig zusammenwirkt, kleiner und kleiner und er muß sich schließlich auf Fadensegmente beschränken, die mehr und mehr gerade gestreckt sind. Nun haben wir aber von Nadeln eine Streukurve gemäß $1/\vartheta$ zu erwarten[15]), so daß schließlich ein Übergang in einen $1/\vartheta$-Ast zu erwarten ist. Multiplizieren wir daher die Streukurve mit ϑ^2, so sehen in dieser Darstellung die drei Äste so aus, wie das Abb. 2b zeigt. Der *Gauss*sche Bereich gibt einen von Null ansteigenden Ast; der $1/\vartheta^2$-Bereich wird zu einer horizontalen Geraden, und der $1/\vartheta$-Ast gibt (gemäß $1/\vartheta \times \vartheta^2 = \vartheta$) nämlich das Molekül ist, um so länger sind die einigermaßen geradlinigen Bereiche, bis zu um so kleineren Winkeln wird daher die Streuung gemäß $1/\vartheta$ verlaufen. Aus der Abszisse des Übergangspunktes muß sich mithin das statistische Fadenelement ergeben. *Porod*[13]) konnte in einer verfeinerten Streutheorie dafür eine sehr einfache Beziehung angeben. Danach ist

$$a = \frac{\lambda}{2\,\pi\,\vartheta^*}\,. \qquad [7]$$

Es sei abschließend bemerkt, daß die *Debye*sche Theorie der Streuung im Fadenknäuel, die auf sichtbares Licht zugeschnitten ist, den $1/\vartheta$-Ast zufolge einer in ihr enthaltenen Näherung nicht kennt. Für den von *Debye* in Aussicht genommenen Zweck, eben die Streuung sehr langer Wellen, ist dieser Mangel ohne Bedeutung. Der Übergang zur kurzen Wellenlänge des Röntgenlichtes erfordert aber eine entsprechende Verallgemeinerung der Theorie, deren Ergebnisse oben in kurzer Form skizziert wurden.

Da die verknäuelten Fadenmoleküle stets in Lösung vorliegen, muß vom Gesamtdiagramm das des Lösungsmittels subtrahiert werden. Bei Cellulosenitrat liegt wegen seiner großen Persistenzlänge der charakteristische Punkt bei kleinen Winkeln, und dort ist die

[15]) *O. Kratky* und *A. Sekora*, Naturwiss. **31**, 46 (1943); *O. Kratky*, Mh. Chem. **76**, 315 (1947); *O. Kratky* und *G. Porod*, Acta Physica Austriaca **2**, 133 (1948).

Streuung des Lösungsmittels im Vergleich mit der Streuung der gelösten Fadenmoleküle überaus schwach, so daß diese Subtraktion keine Schwierigkeiten verursacht[7]). Anders beim Kautschuk. Zufolge seiner um etwa eine Größenordnung kleineren Persistenzlänge rückt der charakteristische Bereich immerhin zu so großen Winkeln, daß

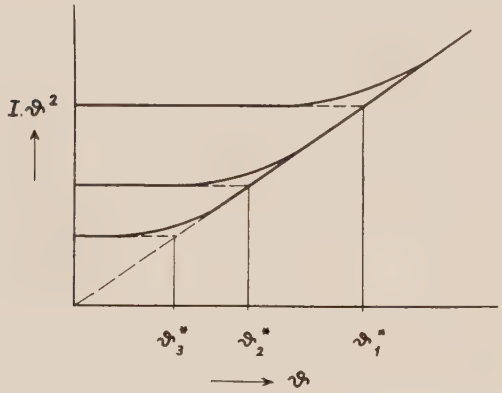


Abb. 3a. Vgl. Text

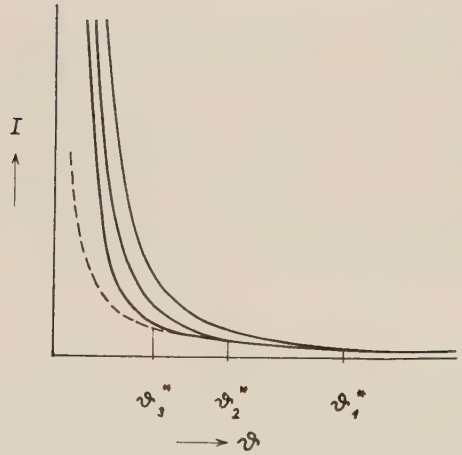


Abb. 3b. Vgl. Text

sich dort schon die inneren Ausläufer der Flüssigkeitsinterferenzen bemerkbar machen, und man hat daher bereits einen ansteigenden Untergrund zu subtrahieren. Außerdem ist die Streuung der Fadenmoleküle bei so großen Winkeln außerordentlich schwach. Man erkennt dies ohne weiteres aus der folgenden Überlegung. Es mögen zweierlei Fadenmoleküle der gleichen chemischen Struktur, jedoch mit verschieden starker Verknäuelung vorliegen. Außerhalb der Übergangsbereiche beider Fadenmoleküle müssen die Streukurven zusammenmünden; denn es ist ja ein und derselbe stäbchenförmige Körper, der in beiden Fällen wirksam wird (Abb. 3). Folgen wir aber dem Verlauf der Kurve nach innen, so wird der Übergangsbereich des mehr verknäuelten Moleküls zuerst erreicht, er tritt also bei geringerer Intensität auf als der Übergangsbereich des weniger verknäuelten Moleküls. Da es bei der Messung vor allem auf die Erfassung des Übergangsbereiches ankommt, so verstehen wir, daß ein Unterschied der Persistenzlänge um eine Größenordnung – unter sonst vergleichbaren Bedingungen – einen gleichen

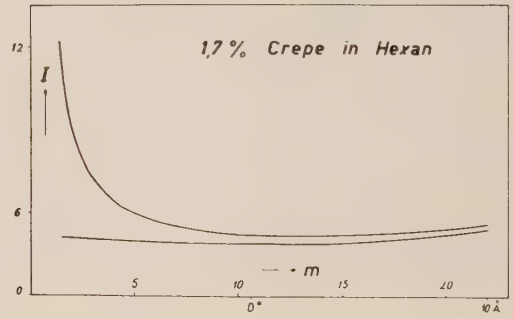


Abb. 4. Vgl. Text

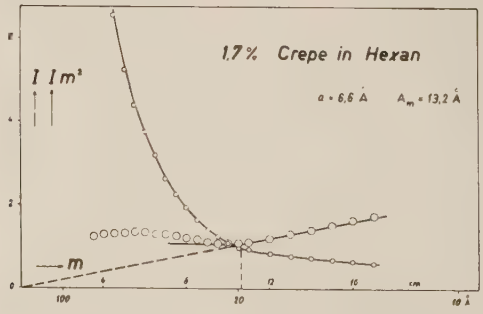


Abb. 5. Vgl. Text

Unterschied in den Intensitäten im Übergangsbereich zur Folge hat.

Um diese Schwierigkeiten an einem praktischen Beispiel anschaulich zu machen, ist in Abb. 4 die Streukurve einer 1,7%igen Crepe-Lösung in Hexan und die des Lösungsmittels allein dargestellt. Bei den (von Hand aus geglätteten Kurven) kommt es also darauf an, die Differenz beider Kurven zu bilden, mit endlichem Primärstrahl zu entschmieren (vgl. S. 24) und mit ϑ^2 durchzumultiplizieren. Dabei wird die I bzw. Im^2-

Kurve[16]) von Abb. 5 erhalten. Man erkennt unschwer, daß schon kleine Fehler in der relativen Intensität der Lösungsstreukurve und der Blindstreukurve das Ergebnis erheblich fälschen können.

Hinzu kommen noch weitere Komplikationen. Einem Streuverlauf, wie er durch Abb. 2 charakterisiert wird, überlagert sich stets multiplikativ ein mittlerer „Querschnittsfaktor" des Fadens. Er ist ähnlich wie die Streuung einer Korpuskel, in erster Näherung durch eine *Gauss*sche Kurve charakterisiert, deren Breite dem Durchmesser des Querschnitts antibat geht. Solange die Persistenzlänge sehr viel größer als die Querschnittsdimension ist, wird im interessierenden Bereich der Querschnittsfaktor praktisch horizontal verlaufen, also keinen Einfluß auf die Winkelabhängigkeit der Streuung ausüben. Sind jedoch Persistenzlänge und Durchmesser des Querschnitts von gleicher Größenordnung, so ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß im Übergangsbereich der Querschnittsfaktor bereits merklich gesunken ist, Damit wäre aber eine Modifikation der $I \cdot \vartheta^2$-Kurve verbunden, ein Umstand, der die Bestimmung des charakteristischen Punktes erschweren kann.

Ein tatsächlich vielfach beobachtetes Wiederabsinken der Streukurve in der Im^2-Darstellung hat sicher nicht meßtechnische Gründe, wie durch sorgfältiges punktweises Messen von Blindlösung und Präparat nebeneinander festgestellt wurde. Die Intensität in der Gegend von 15 Å und noch weiter außen ist wesentlich geringer, als für einen linear ansteigenden Ast in der Im^2-Darstellung notwendig wäre. Außer dem oben diskutierten „Querschnittsfaktor" kommt dafür als Erklärung die zur Durchführung solcher Messungen erforderliche Konzentration von mehr als 2% in Betracht, wo bereits viele Interferenzwirkungen zwischen benachbarten Molekülteilen auftreten[17]).

[16]) m bedeutet den Abstand von der Schwerlinie des Primärstrahls in der Registrierebene. Der Zusammenhang mit dem halben Ablenkungswinkel ϑ ist in einer für kleine Winkel ausreichenden Näherung gegeben durch

$$\vartheta = \frac{m}{2a}.$$

wo a den Abstand Präparat–Registrierebene bedeutet.

[17]) Ein analoges Absinken haben wir bei Cellulosenitratlösung festgestellt, allerdings erst bei sehr viel höheren Konzentrationen[7]). Es liegt nahe, im einen wie im anderen Fall an eine gewisse Parallellagerung der Kette zu denken, für die im Falle des Cellulosenitrates Hinweise aus dem entropischen Verhalten [(*G. V. Schulz*, Z. physik. Chem. (A) **184**, 1 (1939); (B) **52**, 253 (1942)] anzuführen sind. Daß aber eine Parallelisierung zu einem Absinken der Intensität bei großen Winkeln führt, ist verständlich. Schließlich ist denkbar, daß die spezielle Struktur der Polyisoprenkette, die vom Röntgenstrahl bei diesen kleinen Abständen nicht mehr als homogener Faden „empfunden" wird, schuld an diesem Effekt ist.

Aus diesen Gründen haben wir neben der Ermittlung der Persistenzlänge aus der Gestalt der Streukurve einen bisher noch nicht angewendeten, neuen Weg versucht, der sich der *Absolutintensität* der Streuung bedient.

Wir zeichnen in das $I\vartheta^2$-Diagramm den Außenbereich in solcher Intensität ein, wie er sich aus der bekannten Massenbelegung des Fadens errechnet. Die Intensität ist dabei im Absolutmaß, d. h. relativ zur Primärintensität anzugeben. Die Neigung der Geraden ist völlig unabhängig von der Verknäuelung, denn sie stellt den Grenzwert der Streuung bei großen Winkeln dar, wo das Fadenmolekül wie eine Nadel streut. Nun messen wir den normalerweise genügend intensiven Effekt im $1/\vartheta^2$-Bereich, zeichnen ihn in die gleiche Figur ein und bringen die beiden Kurven zum Schnitt. Auf diese Weise muß die Persistenzlänge erhalten werden, unabhängig davon, ob in Wahrheit die oben genannten Schwierigkeiten auftreten, insbesondere ohne Störung durch einen Querschnittsfaktor. Die ersten Messungen dieser Art sind vielversprechend, doch soll das Material erst nach entsprechender Ergänzung in einer nächsten Mitteilung publiziert werden.

Experimentelle Methodik

Die verwendete Kleinwinkelkamera ist a. a. O. ausführlich beschrieben worden[18]). Wir weisen lediglich darauf hin, daß es uns gelungen war, eine praktisch „blendenstreuungsfreie" Anordnung zu entwickeln, die eine Vermessung bis zu einem dem *Bragg*schen Wert von 1500 Å entsprechenden Winkel ermöglicht.

Die Registrierung der gestreuten Intensität erfolgt zunächst auf photographischem Wege, wobei die Monochromatisierung der Strahlung durch Reflexion an einem gebogenen Kristall nach *Johannsson-Guinier*[19]) erfolgte. Der verwendete Film war die Type „Industrial G" von *Ilford*, der eine zweckmäßige Mitte zwischen nicht zu großem Korn und ausreichender Empfindlichkeit hält. Die Entwicklung erfolgte mit Kodak D 19b, Dauer 5 min bei 20° C. Präparat und Blindaufnahme wurden grundsätzlich auf dem gleichen Film hergestellt, um volle Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Wie eine sorgfältige Eichung ergab, war die Schwärzung bis 0.9 der Intensität proportional. Wir haben höhere Schwärzungen als 0.8 vermieden.

Zur Verringerung des Kornfehlers wurde Mehrfachphotometrierung[20]) angewendet, wie a. a. O. beschrieben.

Später sind wir zur Impulszählung übergegangen, wobei zunächst ein *Geiger-Müller*-Zähler der Firma Siemens & Halske Verwendung fand. Zur Erzielung monochromatischer Bilder wurde das *Fosss*che Filter-

[18]) *O. Kratky*, Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954); **62**, 66 (1958); Kolloid-Z. **144**, 110 (1955); *O. Kratky* und *Z. Skala*, Z. Elektrochem. **62**, 73 (1958).

[19]) *T. Johansson*, Z. Physik **82**, 587 (1953); *A. Guinier*, C. r. Acad. Sci. (Paris) **223**, 31 (1946).

[20]) *O. Kratky, L. Kahovec* und *H. Werner*, Z. Elektrochem. **63**, 64 (1959).

differenzverfahren[21]) angewendet. Die genauesten Messungen erhielten wir aber schließlich mit einem Proportionalzählrohr. Diese Einrichtung besteht aus einem Hochspannungsverstärker, Proportionalverstärker, Diskriminator und Zählgerät, eine Anordnung, die in unserem Institut von *L. Kahovec* und *H. Wawra* zusammengestellt wurde. Der Einkanaldiskriminator besorgt hierbei weitgehend die Monochromatisierung. Es wird eine der oberen Impulsgröße entsprechende Basisspannung vorgegeben. die je nach der Spannung am Zählrohr einige Volt beträgt. So lag z. B. bei 1950 Volt am Zählrohr das Maximum der Cu K_α-Strahlung bei 15,5 Volt, die Basis wurde auf 14 V gelegt und ein Kanal von 2,5 Volt geöffnet. Dadurch wurden wohl einige Prozent Fremdstrahlung in Kauf genommen, die Empfindlichkeit der Intensität gegen Spannungsschwankungen aber klein gehalten.

Bei dieser Anordnung genügt es, die Primärstrahlung ein Nickelfilter von 0,02 mm passieren zu lassen, welche das Spektrum nach der Seite der großen Wellenlängen abschneidet. Da Höhenstrahlungsimpulse praktisch nicht gezählt werden, beträgt der Störpegel nur 3 bis 5 Imp/min. Mit dieser Anordnung waren daher auch sehr schwache Effekte gut meßbar.

Da der mittlere statistische Fehler bei N-Impulsen $\frac{1}{\sqrt{N}}$ beträgt, ist bei 10000 Impulsen der mittlere Fehler 1%. Diese Genauigkeit ist jedenfalls anzustreben. Andererseits wünscht man aber die Registrierdauer in vernünftigen Grenzen zu halten. Eine Erhöhung der Impulsdichte ist nur durch Verbreiterung des Zählrohrspaltes sowie des Eintrittsspaltes in das Blendensystem möglich. Im Innenteil der Streukurve muß man, um zu genügend kleinen Winkeln vorzudringen und die Breitenverschmierung nicht zu groß werden zu lassen, allerdings mit engen Spalten arbeiten. Nun ist dieser Bereich intensiv genug, um dennoch in tragbaren Registrierzeiten die nötige Impulszahl zu erhalten. Im Außenteil, wo dagegen die Intensität außerordentlich schwach ist, kann wegen des flacheren Kurvenverlaufes mit wesentlich größeren Spaltbreiten gearbeitet werden.

Es ist wichtig, daß bei jeder Neueinstellung der Kamera der Nullpunkt in der Abszisse der Streukurve genau gemessen wird. Dazu ist der Primärstrahl mit einem äußerst feinen Zählrohrspalt durchzumessen. Wegen der hohen Intensität des direkten Strahls bedient man sich bei dieser Messung eines geeigneten Schwächungsfilters.

Die erhaltenen Streukurven weisen eine Längsverschmierung auf, und zwar durch eine endliche Primärstrahllänge. Sie wurden nach dem a. a. O.[22, 23]) beschriebenen Verfahren entschmiert. Dazu stand ein mechanisches Entschmierungsgerät zur Verfügung[23]), das eine Idee von *Gerold*[24]) benützt. Die graphische Differentiation konnte mit dem von dem einen von uns mit *Skala*[25]) entwickelten Gerät durchgeführt werden. Aus einer Schar von Kreisbogen, die auf einer transparenten Platte eingeritzt sind, wird jeder herausgesucht, der an der zu messenden Stelle der Streukurve am besten als Schmiegungskreis paßt. Die zu dieser Anpassung erforderliche Verdrehung der Meßscheibe liefert unmittelbar die gesuchte Neigungstangente (Abb. 6). Die Breitenverschmierung ist bei allen Kurven, wie verschiedene Versuche ergaben, praktisch vernachlässigbar.

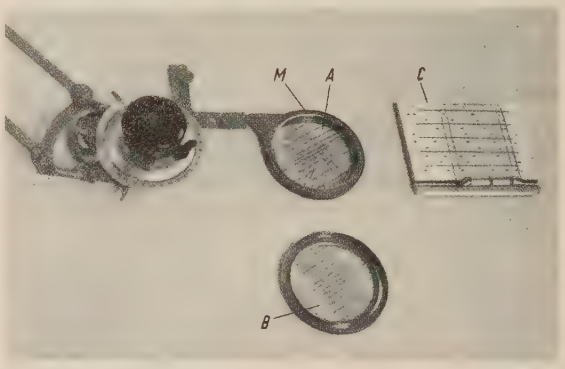


Abb. 6. Mechanisches Entschmierungsgerät

Herstellung der Präparate

Das Lösungsmittel

Bestimmend für die Wahl des Lösungsmittels war dessen Elektronendichte ϱ_{LM}, die von der des Kautschuks ϱ_K (= 0,506) möglichst verschieden sein sollte.

Die Intensität der Streuung ist dem Quadrat dieser Elektronendichtendifferenz $(\varrho_{LM} - \varrho_K)^2$ proportional, wenn beim Lösen keine Volumenänderung eintritt, eine Annahme, die als Grundlage für eine Vorwahl des Lösungsmittels sicher erlaubt ist.

Lösungsmittel mit einer über dem Kautschukwert liegenden Elektronendichte sind halogen- oder schwefelhaltig und kommen daher schon wegen ihrer hohen Absorption kaum in Betracht. Tab. 1 gibt eine Übersicht der Elektronendichten der wichtigsten Lösungsmittel. Es ist auch die optimale Dicke $d_4 = 1/\mu$ angegeben[26]). Wir sehen, daß Hexan danach ein sehr

Tabelle 1

Lösungsmittel	Elektronendichte	Optimale Dicke $1/\mu$
Hexan	0,384	3,3
Cyclohexan	0,442	2,75
Heptan	0,390	3,18
Isopren	0,382	3,02
Benzol	0,468	2,26
Toluol	0,468	2,33
Tetramethylacetylen	0,398	3,04
Äthyläther	0,407	2,21
Diisopropyläther	0,426	2,27
Schwefelkohlenstoff	0,63	0,102
Tetrachlorkohlenstoff	0,763	0,066
Äthylenchlorid	0,636	0,104

[21]) *P. A. Ross*, J. Amer. Chem. Soc. **16**, 433 (1928); *E. O. Wollan*, Phys. Rev. **48**, 955 (1933); *K. Hoffmann*, Physik. Z. **39**, 695 (1938); *O. Kratky*, Naturwiss. **31**, 325 (1943).

[22]) *O. Kratky, G. Porod* und *L. Kahovec*, Z. Elektrochem. **55**, 53 (1951).

[23]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung der Verschmierungs- und Entschmierungsprobleme: *O. Kratky, G. Porod* und *Z. Skala*, Acta Physica Austriaca **13**, 76 (1960).

[24]) *V. Gerold*, Acta Cryst. **10**, 287 (1957).

[25]) *O. Kratky* und *Z. Skala*, Z. Instrumentenkd. **67**, 186 (1959).

[26]) Im Kleinwinkelbereich ist die gestreute Intensität in Abhängigkeit von der Dicke d des Präparates in guter Näherung durch $I = d \cdot e^{-\mu d}$ (mit μ = Absorptionskoeffizient) gegeben. Das maximale I ergibt sich danach für $d = \frac{1}{\mu}$.

günstiges Lösungsmittel ist. Benzol und seine Derivate lösen zwar besser, aber die Elektronendichtendifferenzen sind zu klein. Eine Unannehmlichkeit des Hexans ist die hohe Flüchtigkeit, die einerseits die Dichtung der Präparathalter erschwert, andererseits leicht zu Konzentrationsfehlern wegen der Verdampfung von Lösungsmittel während der Manipulation der Präparatherstellung führt. Gute Erfolge wurden mit Diisopropyläther erzielt, da es bei ausreichender Elektronendichtendifferenz sehr gut löst und weniger flüchtig ist als Hexan. Äthyläther wurde wegen seiner unangenehm hohen Flüchtigkeit nicht in Betracht gezogen.

Kapillaren, Küvetten

Die Lösungen in Hexan wurden in dünnwandigen Glaskapillaren (*Mark*-Kapillaren) aufgenommen. Da meist ein Strahl von nur wenigen Millimetern Länge das Präparat durchdringt, war es stets möglich, einen ausreichend gleichmäßigen Teil der Kapillaren in den Strahl zu bringen. Das Einfüllen der viskosen Lösung bereitete in Anbetracht des großen Kapillardurchmessers keine Schwierigkeit. Zum Verschließen wurde ein Gießharz der Fa. Ciba/Basel, verwendet. Das ungehärtete Harz ist in Hexan nicht merklich löslich und läßt sich leicht entfernen. So hat man die Möglichkeit, die Blindaufnahme vom reinen Lösungsmittel und die eigentliche Aufnahme der Lösung unter Verwendung der gleichen Kapillare hintereinander herzustellen. Das Harz löst sich aber in Diisopropyläther. Bei den Untersuchungen mit diesem Lösungsmittel wurden daher Küvetten verwendet, die mit Glimmerfenstern verschlossen waren[27]).

Der Lösungsvorgang

Für alle „Crepe"-Lösungen wurde ein vom Indonesischen Kautschukforschungsinstitut Bogor zur Verfügung gestellter, nach einem Spezialverfahren gereinigter, sehr eiweißarmer Crepe verwendet, der etwas mehr Wachsbestandteile enthält als gewöhnlich.

Solange diese Art der Verunreinigung einige Prozente nicht übersteigt, spielt sie bei Röntgenkleinwinkeluntersuchungen keine Rolle, bietet aber den Vorteil, den Kautschuk gegen Abbau resistenter zu machen. Nach einem Testversuch mit einer durch Azetonextraktion erhaltenen etwa 2%igen Probe wurde von einer Entfernung des Wachses abgesehen.

Die Lösung im indifferenten Hexan erfolgt sehr langsam. Nach Zentrifugierung mit 15000 *g* durch 15 min sind die Lösungen bei visueller Betrachtung bereits optisch klar. Wir bezeichnen sie als „*niederzentrifugiert*". In einigen Fällen wurde mit einer präparativen Ultrazentrifuge (Modell Phywe) mit 100000 *g* „*hochzentrifugiert*".

Im polaren Diisopropyläther erfolgt die Auflösung wesentlich rascher als im Hexan und mit deutlicher Abstufung. Zunächst erkennt man an der Schlierenbildung den sofortigen Angriff des Solvens, der dann schwächer wird und in ein langsames Aufquellen des Restes übergeht. Offenbar werden zuerst Bestandteile niederen Polymerisationsgrades aus der Oberfläche herausgelöst. Diese Erscheinung wurde zur Erzielung einer rohen Fraktionierung benützt.

Für einige Präparate wurde die Lösung am Rückflußkühler gekocht, nachdem Anzeichen von Partikeln in Röntgenbild auftraten, die nicht als Fadenknäuel aufgefaßt werden konnten.

Die Lösungen wurden durch Eindunsten im Vakuum am Wasserbad bei 25 bis 30° konzentriert. Die Konzentrationsbestimmung geschah durch Eindampfen von ca. 1 g Lösung bei 70° bis zur Gewichtskonstanz.

Von synthetischen Elastomeren wurde Ameripol NS und Buna 150 in die Untersuchungen einbezogen.

Ameripol soll chemisch identisch mit Naturkautschuk sein. Äußerlich unterscheidet es sich durch größere Empfindlichkeit gegen oxydativen Abbau. Seine Lösung ist schwach orangegelb, beim Stehen unter Luftzutritt vertieft sich die Färbung. bei Azetonzusatz weniger rasch. Der Vorgang ist offensichtlich eine Dehydrierung unter Vermehrung der Doppelbindungen. Es konnte sogar ein blaugrün gefärbtes Produkt erhalten werden. Die Viskosität ist geringer als die einer gleichkonzentrierten Crepe-Lösung, die Auflösung in Hexan erfolgt rascher. Anscheinend ist es einheitlicher und von geringerem Polymerisationsgrad. Die Lösungsmittel sind dieselben wie für Crepe.

Buna ist unlöslich in Diisopropyläther; es wurde in Toluollösung untersucht.

Messungen

Niederzentrifugierte Lösungen im Innenbereich

Es ist zweckmäßig, in der Besprechung der Kurven den eigentlichen Kleinwinkelbereich entsprechend *Bragg*schen Werten von 500 bis 50 Å und den Außenbereich zwischen 50 und 10 Å zu unterscheiden. Haben wir oben betont, daß der Außenbereich rein meßtechnisch wegen der kleinen Differenzen der Streuung von Lösung und Lösungsmittel äußerst schwierig genau zu erfassen ist, so kommen im eigentlichen Kleinwinkelbereich, dessen Betrachtung wir uns zunächst zuwenden wollen, verschiedenartige Abweichungen vom statistischen Fadenknäuel zum Ausdruck.

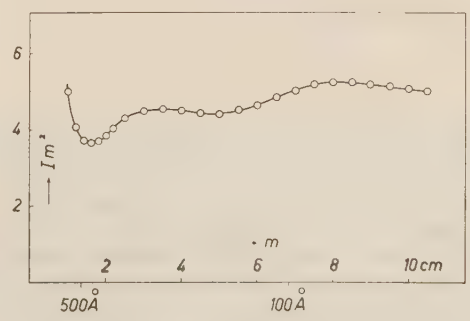


Abb. 7. Vgl. Text

[27]) *L. Kahovec* und *E. Treiber*, Z. Elektrochem. **55**, 437 (1951).

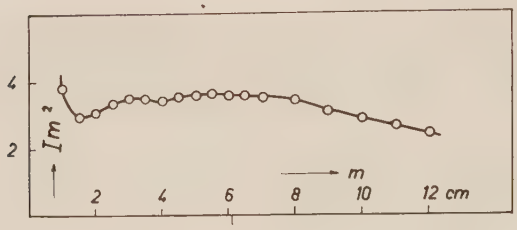


Abb. 8. Vgl. Text

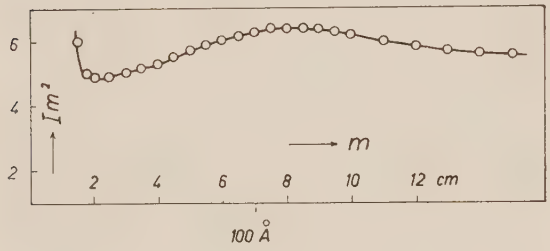


Abb. 9. Vgl. Text

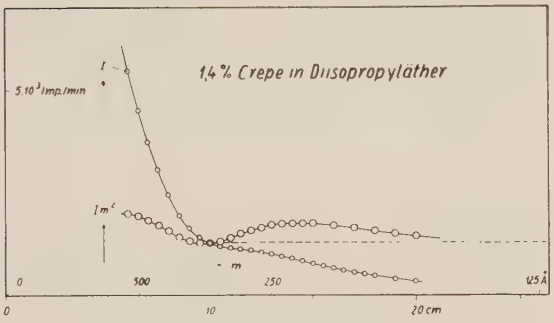


Abb. 10. Vgl. Text

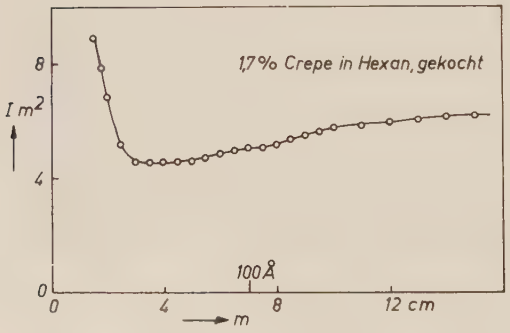


Abb. 11. Vgl. Text

Wenn wir die in Abb. 7 bis 11 dargestellten Im^2-Auftragungen betrachten, so müssen wir zunächst feststellen, daß eine Mannigfaltigkeit von Formen auftritt, die im einzelnen sicher nicht quantitativ gedeutet werden können und ganz offenkundig den Ausdruck von mehr oder weniger zufälligen Lösungszuständen sind. Immerhin lassen sich folgende Feststellungen treffen. Zunächst zeigen die Kurven bei kleinsten Winkeln einen starken Anstieg, der auf große Verklumpungen deutet, die sich auch durch Kochen im Rückflußkühler (vgl. Abb. 10) nicht zerteilen lassen und nur durch die Ultrazentrifuge zu entfernen sind (vgl. S. 25). Interessanterweise zeigt nur das synthetische Ameripol (Abb. 12) diesen Anstieg nicht.

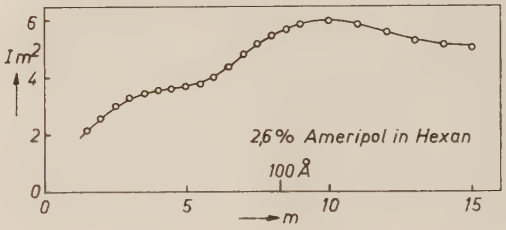


Abb. 12. Vgl. Text

Im Mittelteil bei etwa 100 Å tritt bei den Im^2-Kurven in der Regel ein Buckel auf. Als Partikelstreukurve gedeutet, würde dieser auf Teilchen führen, deren Dimensionen von der gleichen Größenordnung sind. Sie könnten mit den von *Schoon* und *Grasenick*[28]) elektronenmikroskopisch in Latexpartikeln aufgefundenen Struktureinheiten gleicher Größenordnung zusammenhängen. Dieser Effekt verschwindet beim Kochen, um einem Verlauf Platz zu machen, der sich einigermaßen dem für einen statistischen Knäuel zu erwartenden nähert (Abb. 10).

Ultrazentrifugierte Lösungen im Innenbereich

Bei Lösungen, die eine Stunde mit 100000 g zentrifugiert wurden, sind die beiden Arten von Störungen im Innenteil verschwunden. Man macht sich durch eine Überschlagsrechnung leicht klar, daß schon Partikel von 100 bis 200 Å Durchmesser und kleiner durch die schwache Zentrifugierung so gut wie nicht beeinflußt werden, während sie durch Ultrazentrifugierung weitgehend zu beseitigen sind. Abb. 13 bis 15 zeigen Kurven in der $\tilde{I}$-m-Darstellung. Der Verlauf entspricht danach offenbar recht genau $\tilde{I} \sim 1/m$, was aber bedeutet, daß $I \sim 1/m^2$ in Übereinstimmung mit der Erwartung für einen statistischen Knäuel steht.

Außenbereich der Streukurven

Wie die Abb. 5, 16, 17 und 18 zeigen, ist der Verlauf von I gemäß $1/m^2$ offensichtlich bis in die Gegend von 20–30 Å realisiert. Daß

[28]) *G. F. Schoon* und *F. Grasenick*, Proc. First Reg. Conf. Electron Micr. (Tokyo 1956).

die Im^2-Darstellung innen absinkt, ist durch die Spaltverschmierung bedingt. Es wurde ein kurzer dicker Strahl verwendet, der im äußeren Bereich keine merkliche Verschmierung mehr verursacht, dort nämlich, wo der Abstand vom Primärstrahl größer als die ganze Primärstrahllänge $2\,l$ ist. Bei kleinen Winkeln macht sich aber die endliche Länge des Primärstrahls bemerkbar. Die Entschmierung mit endlichem Primärstrahl wäre bei der ungünstigen Primärstrahlform nicht sehr genau und war auch für diesen Zweck nicht von Interesse, da der Anschluß zu kleinen Winkeln durch exakte Aufnahmen des Innenbereiches (siehe S. 24) gesichert ist.

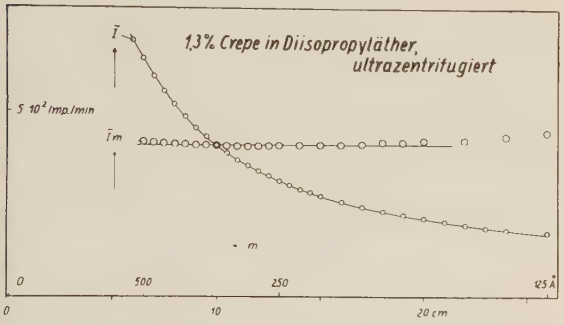


Abb. 13. Vgl. Text

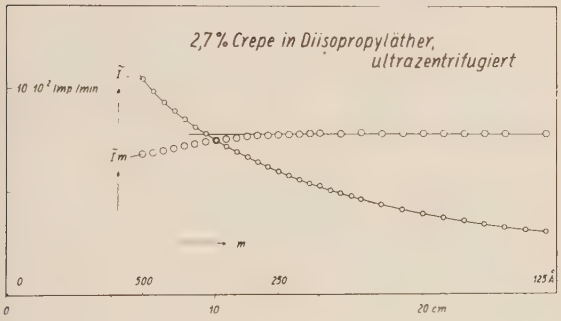


Abb. 14. Vgl. Text

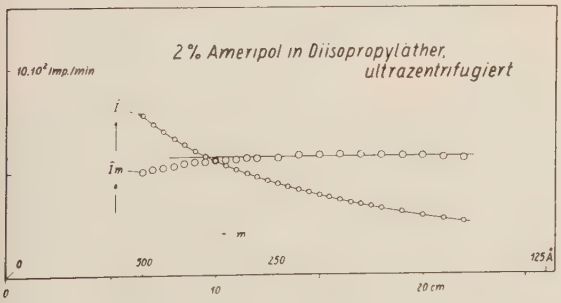


Abb. 15. Vgl. Text

Der weitere Verlauf mit wachsendem Winkel wird aus den oben auseinandergesetzten Gründen merklich unsicher.

Die aus der Andeutung des Anstieges gewonnenen Werte für die Persistenzlänge stimmen dennoch untereinander ziemlich gut überein, gelegentlich wurden aber auch größere Abweichungen gefunden, die nicht eindeutig mit speziellen Versuchsbedingungen in Zusammenhang gebracht werden konnten.

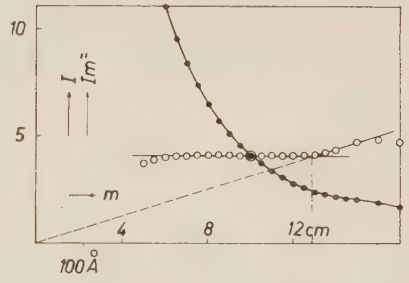


Abb. 16. Vgl. Text

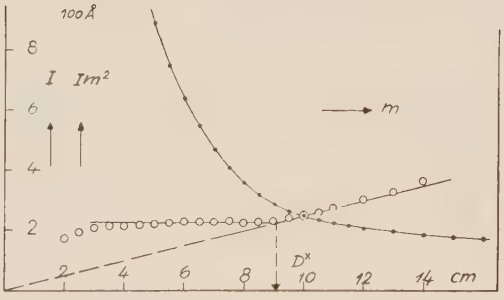


Abb. 17. Vgl. Text

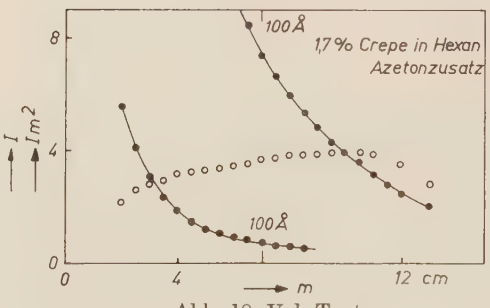


Abb. 18. Vgl. Text

Lösungsmittelabhängigkeit

Für die Hexanlösung ergeben sich Werte von $a \approx 5{,}4$ und 6,6 Å.

In Diisopropyläther lagen die Werte für die Persistenzlänge stets höher als bei Hexan

(7,6 Å nach Abb. 17), was durchaus der Erwartung entspricht. Diisopropyläther ist das bessere Lösungsmittel für Kautschuk, die Fäden werden mehr gestreckt.

An Zusätzen wurde nur Azeton ausprobiert. Da es selbst kein Lösungsmittel für Kautschuk ist, verringert es die Viskosität seiner Lösungen, d. h. es bewirkt eine Kontraktion der Ketten. Aus Abb. 18 kann man tatsächlich schließen, daß die Gestalt des Moleküls keinen statistischen Knäuel, sondern ein mehr korpuskulares (verklumptes) Gebilde darstellt.

Buna 150 streut in Toluol schwach. Eine informative Aufnahme (Abb. 19) ergab $a = 9 \cdot 7$ Å. Wenn man bedenkt, daß die Verknäuelung etwa dieselbe wie von Kautschuk sein dürfte, liegt ein Wert der Persistenzlänge, welcher den des Kautschuks in Hexan um 50% übertrifft, ganz im Sinne der besseren Lösungsfähigkeit des Toluols.

moleküls in Lösung. Die Art der Herstellung der Lösung bringt es mit sich, daß zunächst nicht immer die Bedingungen für das völlige Aufquellen und die Ausbildung des statistischen Knäuels gegeben sind. Es liegt aber im Wesen der Röntgenkleinwinkelstreuung, daß über Lösungsformen, sofern es sich nicht um rein homodisperse Lösungen oder den Grenzfall des statistischen Knäuels handelt, keine eindeutigen Angaben gemacht werden können. Sehen wir von den verhältnismäßig großen Gelpartikeln ab, die schon durch eine schwächere Einwirkung eines Schwerefeldes (15000 g durch 15 min) beseitigt werden können, so enthält die Lösung außer den statistischen Fadenknäueln immer noch zwei Sorten von Partikeln: recht große, deren Streuung in der Gegend von 400 Å ausläuft und die durch starke Schwerefelder (100000 *g* durch eine Stunde) entfernt werden können, und solche, deren Dimension in der Größen-

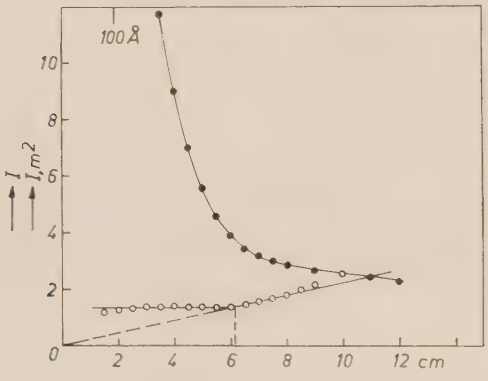


Abb. 19. Vgl. Text

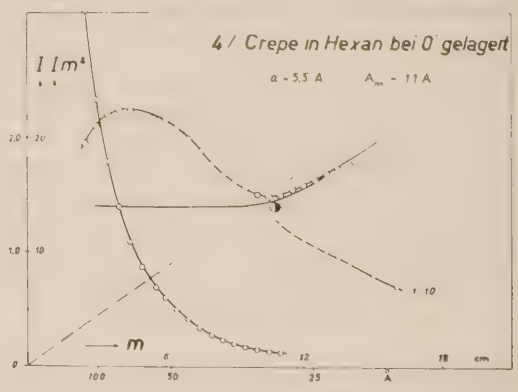


Abb. 20. Vgl. Text

Ein interessanter Effekt tritt auf, wenn man eine Crêpe-Lösung in Hexan wochenlang bei 0° lagert. Wie Abb. 20 zeigt, tritt knapp innerhalb des charakteristischen Punktes ein aus dem Bild des statistischen Knäuels nicht verständlicher Anstieg auf. Eine Interpretation (nicht eindeutig!) ist unter Annahme länglicher Partikel möglich. Es liegt danach die Vermutung nahe, daß jedenfalls in einem Teil der Substanz eine Parallelisierung, ein kristallähnlicher Vorgang stattgefunden hat. Zur vollständigen Aufklärung wäre ein wesentlich eingehenderes Studium des Effektes erforderlich.

Versuch einer Schlußfolgerung für den Lösungszustand des Kautschukmoleküls

Offenbar ist der statistische Fadenknäuel der Grenzfall für den Zustand des Kautschuk-

ordnung von 100 Å liegt und die durch Kochen zur Auflösung gebracht werden können. Da die erstgenannte Art von Partikeln im synthetischen Ameripol nicht vorhanden ist, ist ihre Existenz offenbar nativen Ursprungs; sie könnten mit den von *Schoon* und *Grasenick* elektronenmikroskopisch festgestellten korpuskularen Partikeln zusammenhängen. Die kleineren Zusammenballungen dagegen kommen auch im Ameripol vor und sie könnten Reste besser geordneter Aggregate des festen Zustandes sein.

Durch längeres Lagern bei tiefer Temperatur scheinen sich neben den statistischen Knäueln Aggregate herauszubilden, die auf Partikel ähnlicher Größe führen, wie sie vor dem Kochen vorhanden waren. Man kann sie als längliche Teilchen interpretieren, wenngleich solche Zuordnungen in poly-

dispersen Systemen nur als Versuch gewertet werden können. Wesentlich ist die qualitative Feststellung einer Wechselwirkung, die vermutlich Hand in Hand mit einer gewissen Parallelisierung zu einer Massenkonzentration führt.

Zusammenfassung

1. Aus einem Überblick der Streutheorie von Röntgenstrahlen an Lösungen von verknäuelten Fadenmolekülen ist zu entnehmen, daß in einem mittleren Bereich der Streukurve ein Verlauf gemäß $1/\vartheta^2$ zu erwarten ist, der bei größeren Winkeln in einen $1/\vartheta$-Verlauf übergeht. Aus der Lage des Übergangsbereiches ist unmittelbar die Länge des statistischen Fadenelementes bzw. die Persistenzlänge zu entnehmen.

2. Das experimentelle Verfahren wird beschrieben. Es wird eine blendenstreuungsfreie Kamera verwendet. Die Intensitätsmessung erfolgt teils photographisch, teils mit Zählrohr.

3. Niederzentrifugierte Lösungen von Crepe-Kautschuk (15000 g durch 15 min) zeigen im Innenbereich, d. i. bei Winkeln entsprechend *Bragg*schen Werten von 500 bis 50 Å unregelmäßige Abweichungen vom theoretisch zu erwartenden Verhalten. die offenbar den Ausdruck von mehr oder weniger zufälligen Lösungszuständen darstellen. Ein Teil dieser Störungen kann durch Kochen entfernt werden, wobei offenbar eine Aufteilung gewisser Partikel eintritt.

4. Durch Ultrazentrifugierung sind die verbleibenden Störungen im gleichen Streubereich praktisch vollständig zu entfernen; es tritt jetzt der nach der Streutheorie des Fadenknäuels zu erwartende $1/\vartheta^2$-Verlauf auf.

5. Das Studium des Außenbereiches läßt den Übergang in einen weniger steilen Verlauf erkennen, wenngleich mit wachsendem Streuwinkel wegen des ungünstiger werdenden Verhältnisses von Untergrund und Streueffekt die Messung immer unsicherer wird. Immerhin ergeben sich aus der Lage eines Übergangsbereiches Persistenzlängen a, die für verschiedene Messungen im gleichen Lösungsmittel befriedigend übereinstimmen; z. B. erhält man mit Hexan als Lösungsmittel Werte zwischen 5,4 und 6,6 Å, mit Diisopropyläther 7,6 Å (entsprechend der Erwartung, daß in diesem besseren Lösungsmittel das Molekül mehr gestreckt ist). Buna in Toluol ergibt $a = 9{,}7$ Å. Wochenlanges Lagern von Crepe-Lösung in Hexan bei tiefer Temperatur führt zum Auftreten von Störeffekten, die auf eine Verklumpung schließen lassen.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

Kollagenuntersuchungen

3. Mitteilung: Reaktionen mit p,p′-Difluor-m,m′-Dinitro-Diphenylsulfon*)

Von Helmut Zahn uud Dieter Wegerle (1)

Mit 2 Abbildungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 20. Mai 1960)

1. Reaktionen von 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol mit Kollagen

Erste Untersuchungen über die Zugänglichkeit der reaktionsfähigen Seitenketten des Kollagens wurden von *J. H. Bowes* und *J. A. Moss* (2, 5) durchgeführt. Sie ließen 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (FDNB) auf Kollagen einwirken und stellten fest, daß die ε-Aminogruppen des Lysins nur zu etwa 55% mit FDNB zu ε-2.4-Dinitrophenyl (DNP)-lysin reagierten. *R. L. Sykes* (3) fand später bei Anwendung eines großen Überschusses an FDNB (5 Teile FDNB auf 1 Teil Kollagen) einen Gesamtumsatz von 75–80% der Lysinreste, während Hydroxylysin nicht reagieren soll. *R. Dietrich* (4) ermittelte einen Umsatz von etwa 58% der Lysin- und 74% der Hydroxylysinreste; Arginin wurde nicht angegriffen. Histidin und Tyrosin reagierten vollständig mit FDNB.

Ob eine teilweise Maskierung der in Frage stehenden Gruppen beim Kollagen die unvollständige Reaktion bedingt, ist ungeklärt. Einerseits soll eine Acetylierung der ε-NH_2-Gruppen unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei der Dinitrophenylierung angewandt werden, quantitativ verlaufen (6), andererseits liegt ein Ergebnis vor, das eine Substitution eines Teiles der ε-NH_2-Gruppen des Hydroxylysins wahrscheinlich macht.

Bei der Einwirkung von Natriumperjodat auf Kollagenfolie (7) ist nämlich nach der Totalhydrolyse ein kleiner Teil (etwa 20%) des Hydroxylysins unverändert nachzuweisen, ein Befund, der sich nur durch eine Substitution der ε-NH_2-Gruppen erklären läßt. Freies Hydroxylysin wird durch Perjodat vollständig gespalten (8).

Auch *C. C. Solomons* und *I. T. Irving* konnten nur 64–70% der Lysyl- und Hydroxylysylaminogruppen in Sehnenkollagen als DNP-Derivate erfassen. ε-Lysylaminogruppen scheinen Peptidquerbrücken zu bilden, da

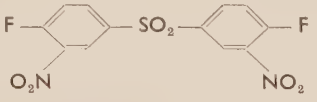
*) 1. Mitt. über Kollagen vgl. *H. Zahn* u. *D. Wegerle*, Leder **5**, 121 (1954); 2. Mitt. *H. Zahn* u. *L. Zürn*, Z. Naturforschg. **12**b, 788 (1957).

Mechanic (10) ein ε-Lysyltripeptid aus einem Partialhydrolysat von Sehnenkollagen isoliert hat.

2. Umsetzung von Kollagen mit „Reaktivgerbstoffen“[1])

Es war Aufgabe der vorliegenden Arbeit, durch eine Umsetzung mit bifunktionellen, d. h. zwei reaktionsfähige Gruppen enthaltenden Reagenzien zu versuchen, Querbrücken in das Kollagengerüst einzubauen. Aus dem Ausmaß der zwischen den ε-Aminogruppen des Lysins bzw. Hydroxylysins (Gehalt im Kollagen zusammen etwa 5,2%) zu erwartenden Brückenreaktionen (10a) waren dann unter Umständen Schlüsse auf das Zutreffen einer, im wesentlichen auf *R. S. Bear* (11) zurückgehenden Hypothese zu ziehen, nach der die Aminosäuren mit längerer Seitenkette, also auch die hier erwähnten basischen, in bestimmten Bereichen der Kollagenfibrille gehäuft vorliegen sollen.

Als bifunktionelles Reagens für den Umsatz mit Kollagen wurde das mit *H. Zuber* (12) dargestellte p,p′-Difluor-m,m-dinitrodiphenylsulphon (I) (FF-Sulfon) gewählt.



[I]

Die beiden Fluoratome werden wie beim FDNB im Verlaufe eines nucleophilen Substitutionsmechanismus gegen Phenolreste des Tyrosins oder Aminogruppen des Lysins und Hydroxylysins ausgetauscht.

Zu erwarten war im vorliegenden Falle insbesondere eine ein- oder beiderseitige Reaktion des FF-Sulfons mit den ε-Aminogruppen des Lysins und Hydroxylysins, während den Reaktionen mit Tyrosinphenolfunktionen und evtl. mit den Imidazolkernen des Histidins bei dem geringen Gehalt des Kollagens an diesen Aminosäuren nur untergeordnete Bedeutung zukam.

Kenntnisse über die Eigenschaften der in Frage kommenden Verbindungen waren durch Darstellung von Modellverbindungen zu gewinnen, um eine Isolierung und quantitative Bestimmung der einzelnen Umsetzungsprodukte, besonders der interessierenden Brückenstücke, aus dem Totalhydrolysat des Kollagens zu ermöglichen.

Eine zweite Frage war im Zusammenhang mit dem skizzierten Strukturproblem in der vorliegenden Arbeit zu verfolgen, die der Gerbung.

Diese besteht aus einer Reaktion der tierischen Hautsubstanz, insbesondere der überwiegend aus Kollagen bestehenden Lederhaut (Corium), mit dem Gerbstoff. Das Reaktionsprodukt Leder zeichnet sich gegenüber ungegerbter Haut durch „lederartiges“ Auftrocknen, Verringerung des Quellvermögens, Fäulnisunfähigkeit und Widerstand gegen fermentativen Abbau aus (13). Oft ist der Widerstand gegen Schrumpfung in Wasser bei erhöhter Temperatur verbessert.

Wenn es auch bei der Verschiedenartigkeit der verwendeten Gerbstoffe (pflanzliche Gerbstoffe, Chromverbindungen, Aldehyde usw.) nicht möglich ist, eine einheitliche Theorie der Gerbung zu entwickeln, so scheint doch allen Gerbungsarten die Stabilisierung des Hautfasergefüges durch eine „vernetzende“ Wirkung des Gerbstoffes (14) gemeinsam zu sein. Diese Vernetzungstheorie der Gerbung wird bekräftigt durch verschiedene Untersuchungen der letzten Jahre über den chemischen Mechanismus der bekanntesten Gerbungsarten. Man vergleiche die Ausführungen von *K. H. Gustavson* in seinem Werk "The Chemistry and Reactivity of Collagen" (New York 1956), S. 230–237.

Wenn nach den im genannten Werk angeführten Befunden ein enger Zusammenhang zwischen der Gerbwirkung und der Bildung von Brückenbindungen wahrscheinlich gemacht werden konnte, so war es doch nicht gelungen, die Vernetzungstheorie der Gerbung durch Isolierung des betreffenden Brückenstückes aus dem Kollagen zu stützen. War das mit dem bifunktionellen Fluorreagens behandelte Kollagen gegerbt und gelang es dann, daraus die stabilisierenden Brückenverbindungen zu isolieren, so war damit ein Zusammenhang zwischen Querbrückenbildung und Gerbwirkung im Sinne der Vernetzungstheorie der Gerbung wahrscheinlich gemacht.

Allerdings muß die Einschränkung gemacht werden, daß eine Unterscheidung zwischen Brückenverbindungen, die zwischen *verschiedenen* Ketten eingebaut sind (interchenar), und solchen, die innerhalb derselben Kette gebildet werden (intrachenar), auch bei Isolierung der Brückenstücke nicht zu treffen war. Eine intrachenare Reaktion von FF-Sulfon ist allerdings aus sterischen Gründen unwahrscheinlicher als eine interchenare. Sie würde auch kaum größere Stabilisierungseffekte zur Folge haben.

[1]) Der Name „Reaktivgerbstoff“ lehnt sich an die Bezeichnung „Reaktivfarbstoff“ an. Reaktivfarbstoffe enthalten reaktionsfähige Gruppen, welche eine covalente Verknüpfung zwischen Farbstoff und Faser ermöglichen.

3. Reaktion von Kollagenfolie mit p,p′-Difluor-m,m′-dinitro-diphenylsulfon (FF-Sulfon)

Für die Untersuchungen an Kollagen stand als besonders geeignetes Ausgangsmaterial eine aus der Achillessehne des Rindes gewonnene Folie der Firma C. Freudenberg, Weinheim, zur Verfügung. Sie ist Zwischenprodukt bei der Herstellung von Collafilfäden[2]), hat eine mittlere Dicke von nur 0,015 mm und ist daher heterogenen Reaktionen relativ gut zugänglich. Das Material ist außerdem bei dem Gewinnungsprozeß aus Rindersehnen nicht mit Alkalien in Berührung gekommen und nicht saurer als bei p_H 2,5–4,5 behandelt worden. Einige Daten der gereinigten Folie sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Daten der gereinigten Sehnenkollagenfolie

Elastingehalt	< 1%
Fettgehalt	< 0,05%
Aschengehalt	0,14–0,16
Schwefelgehalt	0,3%
Gesamt-N	18,9
Amid-N	0,72%
Schrumpfungstemp. (T_s)	63–65°

Bei der Reaktion des Kollagens mit FF-Sulfon wurde ein Gewichtsverhältnis von 1:2 gewählt, entsprechend einem etwa 25-fachen stöchiometrischen Überschuß (bei Annahme einer vollständig bifunktionellen Umsetzung mit den ε-Aminogruppen des Lysins und Hydroxylysins sowie den phenolischen Hydroxygruppen des Tyrosins).

Tabelle 2

Kinetik der Reaktion zwischen FF-Sulfon und Kollagen

Umsetzungsdauer (in Stunden)	Säurebindung (mVal HCl/g)	Chromatographie (geschätzte Intensitäten)				
		Lys	OH-Lys	Arg	His	Tyr
Blindprobe	0,77	6	4	7	5	2
2	0,57	4	3	7	5	1
24	0,55	3	2	7	3	—
48	0,53	2	1	7	2	—
120	0,52	1	1	7	1	—
200	0,75	1	1	7	—	—

Zum Studium der Kinetik wurden je zwei Kollagenpräparate parallel verschieden lang umgesetzt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch chromatographische Analyse und Bestimmung der Säurebindung untersucht (Tab. 2). Zum Vergleich diente ein Präparat, das unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne zugesetztes FF-Sulfon, eine mittlere Zeit behandelt worden war (Blindprobe).

Zur Chromatographie wurden 10%ige Hydrolysate sämtlicher Präparate 6 Tage absteigend in einem Gemisch von sek. Butanol (75 Vol.-teile)/Ameisensäure (90%ig) (15 Teile)/Wasser (10 Teile) (SBA) aufgetrennt. Zur Erkennung der interessierenden basischen Aminosäuren Hydroxylysin, Lysin und Arginin wurde mit Ninhydrinlösung besprüht. Tyrosin und Histidin wurden auf eindimensionalen Papyrogrammen mit *Pauly*-Reagenz kenntlich gemacht.

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß das Maximum des Umsatzes bei einer Reaktionsdauer von etwa 120 Stunden erreicht ist. Tyrosin hat restlos, Lysin und Hydroxylysin haben zu etwa 80 bzw. 75% reagiert.

Arginin wird unter den gewählten Bedingungen nicht angegriffen.

Eine Verlängerung der Umsetzungsdauer über 120 Stunden hinaus scheint, wie der starke Anstieg der Säurebindung zeigt, zu einem Abbau zu führen.

4. Untersuchung der Gerbwirkung von FF-Sulfon auf die Kollagenfolie

Um festzustellen, ob die Behandlung mit FF-Sulfon die Kollagenfolie im Sinne einer Gerbung stabilisiert hatte, wurde das behandelte Material und zum Vergleich das Präparat „Blindprobe" (Bl.) auf Quellung, Sorption, Alkalilöslichkeit und Schrumpfungstemperatur untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Gerbereichemische Daten von Sulfon-Kollagen-Präparaten

Umsetzungsdauer mit FF-Sulfon in Stunden	T_s°	Quellung Wasseraufnahme in g/100 g bei p_H 5	Sorption bei 65% rel. Feuchte	Alkalilöslichkeit n/15 NaOH 1 Stde. 50°
Bl	65–66	230	24,8	14,0
2	75	169	21,4	8,1
24	76	147	21,1	3,6
48	74–75	145	18,6	3,1
120	75–76	134	19,6	3,4
200	72–73	166	22,9	4,0

Ein Vergleich des 120-Stunden-Präparates und Bl. zeigt eine stark verringerte Quellung. Die Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft (Sorption) ist infolge der Blockierung von hydrophilen Gruppen (Aminogruppen) herabgesetzt.

Der Einbau von stabilisierenden Brückenbindungen muß zu einer Verringerung der Alkalilöslichkeit führen. Dieses in der Wollchemie als Prüfmethode geläufige Verfahren

[2]) *B. Braun*, Melsungen, BP 689582.

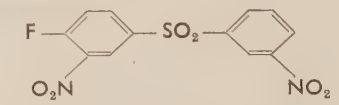
wurde zuerst von *F. G. Lennox* und *H. M. Forss* (15) auf Kollagen übertragen. Im vorliegenden Falle wurde bei tieferer Temperatur (50° statt 65° C) und geringerer Alkalikonzentration (n/15 statt n/10 NaOH) gearbeitet.

Eine Behandlung von Kollagen mit vernetzend wirkenden Reagenzien erhöht außerdem die hydrothermale Stabilität (16) (Schrumpfungstemperatur). Eine solche erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Schrumpfung ist daher auch Folge der meisten Gerbverfahren. Im Hinblick auf die Vernetzungstheorie der Gerbung wird nun auch *umgekehrt* gefolgert, daß erhöhte hydrothermale Stabilität in jedem Falle den Einbau von Querbrücken zwischen benachbarten Ketten des Kollagens bedeutet (17). Scheinbar im Widerspruch hierzu steht die Beobachtung von *H. Zahn* und *R. Dietrich* (4), daß die Schrumpfungstemperatur T_S auch bei Dinitrophenylierung von Kollagenfolie erhöht wird. Analog findet man die Superkontraktion von Wolle nach Umsatz mit FDNB erniedrigt (18, 19). Es werden also durch Reaktion mit dieser *mono*funktionellen Verbindung Stabilisierungseffekte erzielt, wie sie als Folge einer Quervernetzung bekannt sind. Sie werden auch auf dieser Grundlage gedeutet als Auswirkung der hohen Molkohäsion der Dinitrophenylkerne (18) oder einer Dipolbindung, wie sie *G. Otto* (20) für die Bindung zwischen aromatischen Körpern und der Eiweißfaser vorschlägt. Da nämlich die Peptidgruppe teilweise als Dipol vorliegt und die im DNP-Kern vorhandenen Nitrogruppen starke Dipole sind, erscheint eine Brückenbindung über einen solchen Mechanismus durchaus möglich.

Die zitierten Beobachtungen sprechen also nicht gegen den angenommenen funktionellen Zusammenhang zwischen erhöhter T_s und Querbrückenbildung.

Von dem in der vorliegenden Arbeit zur Quervernetzung angewendeten FF-Sulfon, das ja auch nitrierte Kerne enthält, mußte eine ähnliche stabilisierende Wirkung schon durch die erwähnten Nebenvalenzkräfte erwartet werden. Sollten aber Aufschlüsse über Quervernetzungstheorie der Gerbung sowie Relationen zwischen Brückenbau und erhöhter T_s gewonnen werden, so waren solche sekundären Einflüsse nach Möglichkeit auszuschalten bzw. gesondert zu bestimmen. Denn nur Vorkommen und Ausmaß der bifunktionellen Reaktionen sind exakt erfaßbar. Um den Einfluß der Nebenvalenzkräfte zu bestimmen, wurden daher die im folgenden Kapitel beschriebenen Untersuchungen mit F-Sulfon angestellt.

5. Vergleich der Gerbwirkung von p-Fluor-m,m′-dinitro-diphenylsulfon (F-Sulfon) und FF-Sulfon



[II]

Es war zu erwarten, daß F-Sulfon (II) bei gleichen Reaktionsbedingungen dieselben reaktionsfähigen Gruppen des Kollagens in ähnlichem Umfang substituiert, wie das bei der Behandlung von Folie mit FF-Sulfon der Fall war. Jedoch konnte hier nur eine monofunktionelle Umsetzung stattfinden. Zum Vergleich diente bei den im folgenden beschriebenen Untersuchungen der Gerbwirkung von F-Sulfon eine unter analogen Bedingungen hergestellte FF-Sulfon-Folie sowie eine Blindfolie.

Die Untersuchungen dieser Präparate lieferten die in Tabelle 4 angeführten Ergebnisse.

Tabelle 4

Gerbereichemische Daten von F- sowie FF-Sulfon-Folie

	Blindfolie BL	F-Sulfon-Folie Umsetzungsdauer 48 Stdn.	FF-Sulfon-Folie 48 Stdn.
Säurebindung (mVal HCl/g)	0,66	0,52	0,55
Quellung (p_H 6–7) (g H_2O/100 g)	242	179	190
Sorption (g H_2O/100 g)	23,2	19,8	20,6
Alkalilöslichkeit (g/100 g)	25,2	3,77	1,87
Schrumpfungstemp. T_s (° C)	60–61	67–68	74–75
Pankreatinlöslichkeit (%)	69,6	75,7	19,3

Man erkennt, daß sich Aufschlüsse über Art und Umfang der Querbrückenbildung aus den Daten der Quellung und der Sorption nicht gewinnen lassen. Auch die Alkalilöslichkeit ist beim monofunktionell umgesetzten Kollagen nicht wesentlich höher als bei der FF-Sulfon-Folie.

Dagegen ist der Unterschied der Schrumpfungstemperaturen deutlich. F-Sulfon-Folie schrumpft, wie zu erwarten war, im selben Temperaturbereich (67–68°) wie dinitrophenylierte Folie (67–68°) (4), während T_s bei dem bifunktionell umgesetzten Präparat wesentlich höher liegt (74–75°). Es zeigt sich

hier also, daß die echte kovalente Brückenbindung der Nebenvalenzbindung hinsichtlich der Steigerung der hydrothermalen Stabilität überlegen ist. Gleichzeitig sprechen die Ergebnisse für die Richtigkeit der Theorie von der Korrelation zwischen Quervernetzung und erhöhter T_s.

F-Sulfon-Folie löst sich in Pankreatinlösung mindestens so gut wie unbehandeltes Material, während FF-Sulfon-Folie wesentlich resistenter ist. Die angewandte Methode zur Untersuchung der Pankreatinlöslichkeit (21) wurde aus der Wollchemie übernommen. Dabei wird eine sehr verdünnte Lösung des Enzyms in einem Boraxpuffer p_H 8,6 verwendet. Wie durch Kontrollversuche ermittelt wurde, ist die Folie im p_H 8,6-Puffer allein zu nur etwa 3% löslich, während F-Sulfon und FF-Sulfon-Folie beim Blindversuch ohne Pankreatin völlig unlöslich waren. Der Lösungseffekt des Enzym-Puffer-Gemisches ist also allein auf das Enzym zurückzuführen.

Die verbesserte Widerstandsfähigkeit gegerbter Kollagenpräparate gegen enzymatischen Abbau gehört wie die Steigerung der hydrothermalen Stabilität zu den geläufigen Kriterien einer echten Gerbung (15, 22).

Nach der vorliegenden Untersuchung kann die Ansicht von *F. G. Lennox* und *H. M. Forss* (15) bestätigt werden: Als Kriterium einer echten Gerbung durch stabile Quervernetzung ist die Enzym-Methode der T_s-Methode und anderen Prüfverfahren zweifellos überlegen. Sie war im vorliegenden Falle die einzige Methode, die die größere Stabilität der quervernetzten Folie gegenüber der nur durch Nebenvalenzen vernetzten augenfällig zu demonstrieren gestattete.

Zusammenfassend ergibt sich aus dem Vergleich der Gerbwirkung von FF-Sulfon und F-Sulfon, daß die Stabilisierung der Folienpräparate, wie sie sich besonders durch die erhöhte Schrumpfungstemperatur T_s und die verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen Enzymeinwirkung anzeigt, im wesentlichen auf die bifunktionelle Reaktion des FF-Sulfons zurückzuführen ist. Zu der Erhöhung der hydrothermalen Stabilität trägt allerdings auch schon das nitrierte aromatische System des Dinitrophenylsulfons bei. Die Erniedrigung von Sorption und Quellung dürften ausschließlich durch die Blockierung hydrophiler Gruppen bewirkt werden.

6. Röntgenographie von Collafil-Präparaten

Nach der *Bear*schen Hypothese (11) sind die längerkettigen basischen und sauren Seitenketten des Kollagens im *amorphen* Bereich eingebaut. Trifft diese Annahme zu, so war zu erwarten, daß die Umsetzung der Lysin- und Hydroxylysinreste mit unseren Reagentien nur in diesem Teil der Kollagenfibrille stattfand. Daraus folgt, daß Faserdiagramme, für deren Interferenzen ja nur der kristalline Teil der Faser verantwortlich ist, durch die Reaktion mit solchen Verbindungen unverändert bleiben müssen.

Der aus Sehnenkollagen-Folie hergestellte Collafilfaden liefert Weitwinkeldiagramme von etwa derselben Qualität wie natives Sehnenmaterial. Er bot daher eine einfache Möglichkeit zur Prüfung der oben aufgeworfenen Frage.

Tabelle 5

Weitwinkelreflexe von Collafil-Präparaten

Präparat		luftfeucht	1–2 Stdn. gequollen in Wasser	Literaturwerte (23, 11) luftfeucht	Literaturwerte (23, 11) gequollen
Äquatorreflexe (Å)	Unbehandelt	11,4 5,7 4,6	14,6	11,6 5,7 4,6	14,6
Meridianreflexe (Å)	Unbehandelt	5,0 3,98 2,86	4,11 3,25 2,88	9,55 (5,0) 3,97 2,86	9,3 ca. 5,0 ca. 3,97 ca. 2,86
Äquatorreflexe (Å)	DNP-Collafil	11,4 5,7 4,6	14,3		
Meridianreflexe (Å)	DNP-Collafil	4,8 3,96 2,88	4,01 3,21 2,88		
Äquatorreflexe (Å)	FF-Sulfon-Collafil	11,4 5,7 4,6	14,3		
Meridianreflexe (Å)	FF-Sulfon-Collafil	5,05 3,96 2,87	4,08 3,27 2,90		
Äquatorreflexe (Å)	F-Sulfon-Collafil	11,4 5,7 4,4	14,3		
Meridianreflexe (Å)	F-Sulfon-Collafil	4,91 3,87 2,84	4,07 3,25 2,90		

Collafilfaden wurde mit FDNB, FF-Sulfon und F-Sulfon umgesetzt und in einer halbzylindrischen Faserkammer[3]) röntgenographisch untersucht. Es war nicht unbedingt zu erwarten, daß aus dem Einbau von wenigen Prozent aromatischer Kerne, auch wenn dieser in den kristallinen Segmenten der Faser erfolgte, schon eine Änderung des

[3]) Durchmesser 40 mm; Abstand Präparat–Film: 20 mm. Freundlicherweise überlassen von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein.

Röntgendiagramms resultierte. Dagegen war es wahrscheinlich, daß durch einen solchen Einbau in die kristallinen Teile der Faser unter gleichzeitiger Quervernetzung die Quellung dieser Bereiche in Wasser herabgesetzt würde, was sich im Weitwinkeldiagramm gequollener Präparate bemerkbar machen müßte. Sämtliche Präparate wurden daher im luftfeuchten sowie wassergequollenen Zustand vermessen (Tab. 5).

Wie Tabelle 5 zeigt, bestehen keine meßbaren Unterschiede zwischen den Reflexen des luftfeuchten unbehandelten Collafilfadens und den mit FDNB, FF-Sulfon und F-Sulfon umgesetzten Präparaten. Auch der Quellungsmechanismus ist unverändert. Ein Einbau von Querbrücken im kristallinen Teil der Kollagenfibrille ist demnach unwahrscheinlich.

Die charakteristischen Interferenzen des Kollagenfaserdiagramms sind der Äquatorreflex bei 10,6 Å (24) (für trockenes Kollagen), der sich bei Hydratisierung bis 14,6 Å (24) verschiebt, und der Meridianreflex bei 2,86 Å. Der Äquatorreflex bei 10,6–14,6 Å wird als Abstand der parallellaufenden Polypeptideinheiten *quer* zur Faserrichtung interpretiert, während der Meridianreflex von 2,86 Å auf eine periodische Wiederkehr einer typischen Einheit *in* der Faserrichtung schließen läßt.

Die erwähnten Interferenzen und ihre Interpretation spielen bei der Konzeption aller Kollagenmodelle eine bedeutende Rolle. Sie stellen, zusammen mit der 2. Ordnung des 10–11-Å-Äquatorreflexes, die einzigen wahren Kollagenreflexe dar (25).

Ein interessantes Ergebnis der angeführten Röntgenuntersuchungen an Collafilpräparaten ist die Tatsache, daß die zwei inneren der drei vermessenen Meridianinterferenzen beim Quellen der Faser ihre Lage ändern, während der 2,86 Å-Reflex sich nicht verschiebt. Dies bestätigt die Beobachtungen von *P. M. Cowan, A. C. T. North* und *J. T. Randall* (25), die an gestreckten Sehnen eine Aufspaltung des 4-Å-Meridianreflexes in zwei nicht mehr auf dem Meridian liegende Schwärzungen fanden und daher den 2,86-Å-Reflex als einzige wahre Meridianinterferenz bezeichnen. Der Reflex bei 10 Å, der nicht immer (auch im vorliegenden Fall nicht) beobachtet wird, gehört nach Meinung dieser Autoren wahrscheinlich dem Kleinwinkeldiagramm des Kollagens an. Außerdem wurde von ihnen der Äquatorreflex bei 4–5 Å bei verstreckten Sehnen als in zwei nicht auf dem Äquator liegende Reflexe aufgespalten gefunden.

Die Verschiebung der beiden inneren Meridianinterferenzen bei der Quellung, wie sie in der vorliegenden Arbeit festgestellt wurde, ist weder von *A. Küntzel* und *F. Prakke* (24) noch von *R. S. Bear* (11) beobachtet worden. Beide Autoren betonen, daß sich bei der Quellung an der Lage der Interferenzen nichts wesentliches ändert, mit Ausnahme der Verschiebung des 11-Å-Äquatorreflexes.

7. Chromatographische Untersuchung von Totalhydrolysaten der mit FF-Sulfon behandelten Kollagenfolie und Vergleich mit Modellverbindungen

a) Chromatographie

Bei absteigender Chromatographie von Totalhydrolysaten der Präparate 2–200 auf Whatman-Nr-1-Papier mit SBA waren insgesamt 6 gelbe Flecken festzustellen. Ein Fleck war sehr schwach gefärbt und wurde nicht näher untersucht. Die anderen 5 Flecken wurden nach steigenden R_f-Werten mit 1–5 beziffert (Abb. 1).

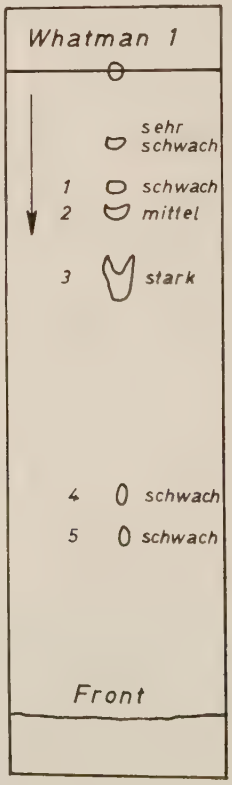


Abb. 1. Schema eines Papyrogramms eines Totalhydrolysates von FF-Sulfonfolie

b) Darstellung von Modellverbindungen

Als Reaktionsprodukt der Umsetzung von FF-Sulfon mit den reaktionsfähigen Aminosäureresten des Kollagens waren nach salz-

saurer Totalhydrolyse insbesondere folgende Verbindungen (Sulfon-aminosäuren) als Hydrochloride zu erwarten:

$N_\varepsilon, N_\varepsilon'$-(3,3'-Dinitro-diphenylsulfon-4,4')-bis-L-lysin (Bis-Lysin) (III)

$N_\varepsilon, N_\varepsilon'$-(3,3-Dinitro-diphenylsulfon-4,4')-bis-L-Hydroxylysin (Bis-Hydroxylysin) (IV),

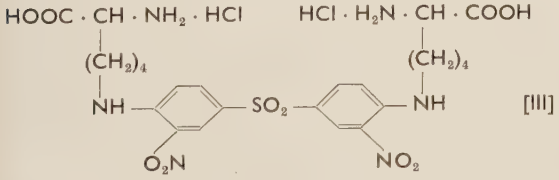
die entsprechende gemischte Verbindung mit einem Lysin und einem Hydroxylysin-Molekül (Hydroxylysin-Lysin) (V),

0,0'-(3,3'-Dinitro-diphenylsulfon-4,4')-bis-L-tyrosin (Bis-Tyrosin) (VI),

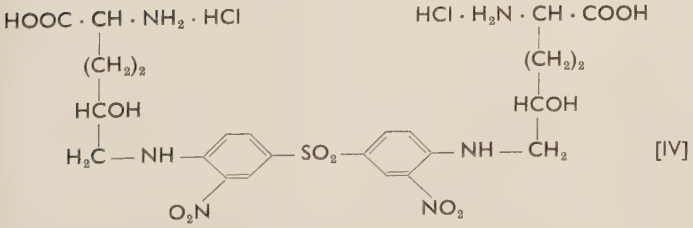
und die entsprechenden Monoverbindungen von Lysin (VII), Hydroxylysin (VIII) und Tyrosin (IX) als Reaktionsprodukte einer monofunktionellen Umsetzung. In der freien 4-Stellung des Dinitro-diphenylsulfonrestes war unter Umständen ein Austausch des F-Atoms gegen OH möglich.

Bei Versuchen zur Synthese der 3 Hydroxylysin enthaltenden Verbindungen (IV, V, VIII) wurden Bis-Hydroxylysin (IV) und Mono-Hydroxylysin (VIII) in amorphem Zustand erhalten, Verbindung (V) konnte nicht dargestellt werden.

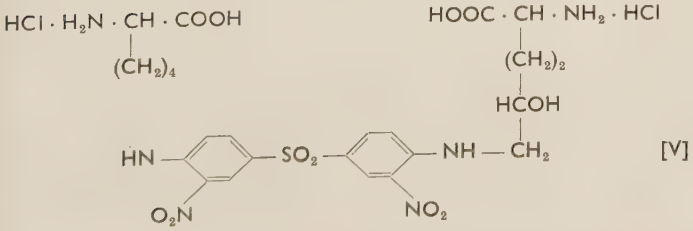
Ferner wurden Mono-Lysin (VII), Bis-Tyrosin (VI) und außerdem die Monoverbindungen von Lysin (X), Hydroxylysin (XI) und Tyrosin (XII) jedoch mit Wasserstoff statt Fluor in der freien p-Stellung des Dinitro-diphenylsulfonrestes dargestellt. Die Verbindungen (X)–(XII) sind als Reaktionsprodukte des Umsatzes von F-Sulfon mit Kollagen zu erwarten.



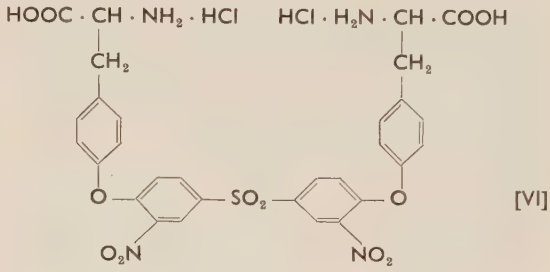
[III]



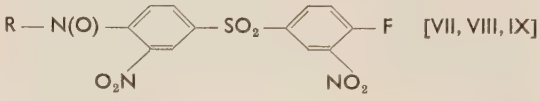
[IV]



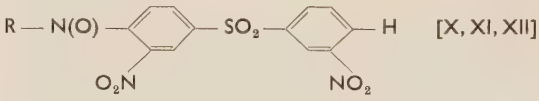
[V]



[VI]



[VII, VIII, IX]



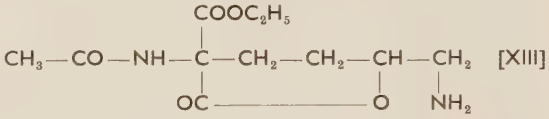
[X, XI, XII]

Sämtliche synthetisierten Sulfon-aminosäuren liegen in der racemischen D,L-Form vor mit Ausnahme der Mono-Tyrosinverbindung (XII).

(III) $N_\varepsilon, N_\varepsilon'$-(3,3'-Dinitro-diphenylsulfon-4,4')-bis-(D,L-lysin-hydrochlorid) (Bis-Lysin) wurde bereits früher (26) dargestellt.

(IV) $N_\varepsilon, N_\varepsilon'$-(3,3'-Dinitro-diphenylsulfon-4,4')-bis-(D,L-Hydroxylysin-hydrochlorid) (Bis-Hydroxylysin) und (VIII) N_ε-(3,3'-Dinitro-4-fluor-diphenylsulfon-4')-D,L-Hydroxylysin-hydrochlorid (Mono-Hydroxylysin).

Zur Darstellung der Hydroxylysin enthaltenden Sulfonaminosäuren wurde ein Zwischenprodukt der Hydroxylysinsynthese (27), N_α-Acetyl-α-carbäthoxy-Hydroxylysin-δ-lacton (XIII) (Aminolacton) (28) verwendet.



[XIII]

Die Reaktion mit FF-Sulfon, besonders die bifunktionelle, geht sehr langsam vonstatten. Nach 48stündiger Reaktion mit FF-Sulfon (Molverhältnis Aminolacton : FF-Sulfon = 2,3 : 1) in bicarbonatalkalischer Lösung und nachfolgender Verseifung und Decarboxylierung mit Salzsäure wurde ein Gemisch von etwa 60% einer papyrographisch relativ langsam wandernden gelben Verbindung (vermutlich Bis-Hydroxylysin) und 40% einer schneller wandernden gelben Substanz (vermutlich Mono-Hydroxylysin) erhalten.

Dieses Gemisch wurde durch Chromatographie an Papierpulver aufgetrennt und das mutmaßliche

Mono-Hydroxylysin als Sirup in chromatographisch einheitlicher Form gewonnen. Die wahrscheinlich mit Bis-Hydroxylysin identische Verbindung wurde ebenfalls nur in amorphem Zustand erhalten.

Da das wertvolle Aminolacton als Ausgangsprodukt nur in geringen Mengen zur Verfügung stand, wurden weitere Versuche zur Darstellung der beiden Hydroxylysinderivate in reiner, kristalliner Form nicht unternommen. Ihre Identität mit Mono- bzw. Bis-Hydroxylysin wurde jedoch durch die nachstehend beschriebenen Untersuchungen gesichert.

(VI) 0,0′-(3,3′-Dinitro-diphenylsulfon-4,4′)-bis-(D,L-tyrosin-hydrochlorid) (Bis-Tyrosin). Vgl. (26).

(VII) N_ε-(3,3′-Dinitro-4-fluor-diphenylsulfon-4′)-D,L-lysin-hydrochlorid (Mono-Lysin). Eine Lösung von α-Acetyllysin wurde unter Zusatz von etwas Triäthylamin bei Zimmertemperatur im Molverhältnis 1:1 langsam zu einer Lösung von FF-Sulfon zugetropft.

Dabei bildete sich ein Gemisch, das etwa zu $^3/_4$ aus Mono-Acetyl-Lysin und zu $^1/_4$ aus Bis-Acetyl-Lysin bestand. Nach Abspaltung der Acetylgruppe durch Kochen mit Salzsäure wurde das Gemisch durch Chromatographie an Papierpulversäulen aufgetrennt. Mono-Lysin kristallisiert schwer zum Unterschied von dem im folgenden beschriebenen Mono-Lysin mit H in der freien p-Stellung.

(X) N_ε-(3,3′-Dinitro-diphenylsulfon-4)-D,L-lysin-hydrochlorid (Mono-Lysin-H). α-Acetyl-D,L-lysin wurde in bikarbonatalkalischer Lösung mit F-Sulfon bei erhöhter Temperatur (50–60°) unter Einleiten von Kohlendioxyd umgesetzt und die Acetylgruppe vom Reaktionsprodukt im salzsauren Medium hydrolytisch abgespalten. Mono-Lysin-H · HCl erwies sich im *Debye-Scherrer*-Diagramm als isomorph mit Mono-Lysin · HCl.

(XI) N_ε-(3,3′-Dinitro-diphenylsulfon-4)-D,L-Hydroxylysin-hydrochlorid (Mono-Hydroxylysin-H). Mono-Hydroxylysin wurde aus dem Aminolacton (IX) mit F-Sulfon nach salzsaurer Verseifung und Decarboxylierung in gut ausgebildeten Kristallen erhalten. Es ist isomorph mit Mono-Lysin-H und Mono-Lysin.

(XII) 0-(3,3′-Dinitro-diphenylsulfon-4)-L-tyrosin-hydrochlorid (Mono-Tyrosin-H). Die schwach alkalische Lösung des L-Tyrosin-Kupferkomplexes wurde mit einer Lösung von F-Sulfon in Aceton versetzt und der ausgefallene Kupferkomplex des Mono-Tyrosin-H mit verdünnter Salzsäure gespalten. Das Hydrochlorid war nach dem Umkristallisieren schwach gelb und kristallin.

c) Vergleichende Papyrographie

Zur vergleichenden Papyrographie wurde ein kristallines Gemisch der Verbindungen 1 bis 5, das – wie im folgenden Abschnitt beschrieben – aus dem Totalhydrolysat von FF-Sulfon-Folie gewonnen wurde, in Mischungen mit den synthetischen Sulfonaminosäuren aufgetrennt. Dabei waren chromatographisch identisch:

Verbindung 1 mit dem mutmaßlichen Bis-Hydroxylysin (IV),
Verbindung 3 mit Bis-Lysin (III)
Verbindung 4 mit dem mutmaßlichen Mono-Hydroxylysin (VIII), und mit Mono-Hydroxylysin-H (XI),
Verbindung 5 mit Mono-Lysin (VII) und Mono-Lysin-H (X).

Mono-Hydroxylysin-H und das mutmaßliche Mono-Hydroxylysin bzw. Mono-Lysin-H und Mono-Lysin waren untereinander chromatographisch nicht zu trennen. Da das mutmaßliche Mono-Hydroxylysin einerseits mit Mono-Hydroxylysin-H, das durch eindeutige Synthese erhalten wurde, andererseits mit der Verbindung 4, die – wie in Abschnitt 8 erwähnt – durch Bestimmung der Aminosäuren nach alkalischer Hydrolyse identifiziert wurde, chromatographisch gleich war, dürfte auch die Identität von Mono-Hydroxylysin sichergestellt sein.

8. Isolierung und alkalische Hydrolyse der Sulfonaminosäuren aus Totalhydrolysaten von FF-Sulfon-Folie

Ein Totalhydrolysat von FF-Sulfon-Folie wurde auf großen Whatman-Nr.-1-Papierbogen chromatographisch aufgetrennt. Ein schmaler Streifen des entwickelten Papyrogrammes wurde mit Ninhydrin besprüht. Es zeigte sich, daß die gelben Verbindungen 1 und 2 isoliert vorlagen. Fleck 1 und 2 wurden aus dem Chromatogramm ausgeschnitten, mit Wasser im Extraktionsapparat nach *E. Thielepape* (29) eluiert und die in den gelbgefärbten eingeengten Eluaten enthaltenen FF-Sulfon-Aminosäuren mit Barytlauge nach *G. L. Mills* (30) gespalten.

Aus Verbindung 1 wurde im 6-Tage-Durchlaufchromatogramm Hydroxylysin, aus Verbindung 2 Lysin und Hydroxylysin durch Vergleich mit den authentischen Aminosäuren (Mischchromatogramm) identifiziert.

Bei der gelben Verbindung 2 handelte es sich also um das erwartete gemischte Hydroxylysin-Lysin, die Identität von Verbindung 1 mit Bis-Hydroxylysin wurde bestätigt.

Zur Isolierung von Verbindung 4 und 5 kam eine Elution aus dem Papyrogramm von Totalhydrolysaten nicht in Frage, da diese Verbindungen auf dem Chromatogramm nicht von Aminosäuren gleicher R_f-Werte getrennt waren.

Es wurde daher versucht, ein Gemisch der Sulfonaminosäuren 1–5, das frei von Aminosäuren war, aus relativ konzentrierten sauren Hydrolysaten von FF-Sulfon-Folie zu erhalten. Ein Ausfallen beim Einengen der Hydrolysate war wegen der mäßigen Wasserlöslichkeit der betreffenden Verbindungen wahrscheinlich.

30 g gereinigte Kollagenfolie wurden mit FF-Sulfon umgesetzt und mit 6 n Salzsäure bei 105° hydrolysiert. Beim Stehen in der Kälte schied sich schon ohne Einengen der Lösung eine geringe Menge eines braunschwarzen Niederschlags ab, der abfiltriert wurde. Er bestand im wesentlichen aus Huminsubstanzen. Bis-Tyrosin wurde nicht gefunden.

Beim Einengen des 30 g-Folien-Hydrolysates fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert und durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von Aminosäuren befreit wurde. Nach papierchromatographischer Auftrennung waren 5 gelbe Flecken zu erkennen, die mit den aus Hydrolysaten erhaltenen Flecken 1–5 identisch waren. Dabei waren die Flecken 4 und 5, verglichen mit diesen Hydrolysaten, gegenüber den Flecken 1–3 intensiver. Offensichtlich waren die Verbindungen 4 und 5 im Niederschlag angereichert.

Die Verbindungen 4 und 5 konnten durch Ausschneiden und Eluieren der Flecken von Aminosäuren frei erhalten werden. Nach alkalischer Hydrolyse wurde im Eluat von Verbindung 4 Hydroxylysin, im Eluat der Verbindung 5 Lysin nachgewiesen. Damit wurde bestätigt, daß Substanz 4 tatsächlich mit Mono-Hydroxylysin, Substanz 5 mit Mono-Lysin identisch ist, wie nach den Ergebnissen der Vergleiche mit synthetischem Material anzunehmen war.

Ungeklärt war nur noch, ob die betreffenden Monoverbindungen in der durch Aminosäuren nicht substituierten p-Stellung noch Fluor enthielten oder ob ein hydrolytischer Austausch gegen Hydroxyl eingetreten war.

Ein Teil des isolierten Sulfonaminosäure-Gemisches (100 mg) wurde daher der Chromatographie an Papierpulversäulen (Whatman Nr. 1) unterworfen (Lösungsmittelgemisch: sek. Butanol/Wasser = 80:20). Eine Trennung in 2 Banden (Mono- bzw. Bis-Sulfonaminosäuren) gelang glatt. Die zuerst auslaufende Lösung der Mono-Verbindungen wurde zur Trockene gebracht (Trockensubstanz 42 mg) und das Gemisch von Mono-Hydroxylysin und Mono-Lysin auf seinen Fluorgehalt analysiert[4]). Da für die Analyse nur etwa $^1/_{10}$ der an sich erforderlichen Menge zur Verfügung stand, konnte sie nur ungenau ausfallen. Der gefundene Fluorgehalt des Gemisches der Monoverbindungen lag bei etwa 2%, errechnet werden knapp 4%. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Monoverbindungen in der 4-Stellung noch Fluor enthalten, was bei der guten Hydrolysenbeständigkeit des FF-Sulfons auch zu erwarten war.

9. Quantitative Bestimmung der Sulfonaminosäuren im Totalhydrolysat von FF-Sulfon-Folie

Hierzu wurde ein Totalhydrolysat des FF-Sulfon-Präparates 120 bekannter Konzentration hergestellt. Insgesamt 50 ccm dieses Hydrolysates wurden auf 5 Startpunkten zu je 0,01 ml auf Whatman-Nr.-1-Papier aufgetragen und durch absteigende Chromatographie in SBA aufgetrennt. Die jeweils 5 Flecken jeder einzelnen Sulfonaminosäure wurden ausgeschnitten, mit sehr verdünnter Salzsäure eluiert und die Extinktion der 5 gelb gefärbten Eluate an den vorher an Modellsubstanz ermittelten jeweiligen Extinktionsmaxima im UV-Bereich gemessen. Mit Hilfe der ebenfalls an Modellsubstanz bestimmten molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε konnten dann aus den gefundenen Extinktionen E die Konzentrationen der einzelnen Sulfonaminosäuren in den Eluaten bzw. im Hydrolysat errechnet werden.

10. UV-Absorptionsspektren der Sulfonaminosäuren

Das Ausmessen der Spektren der synthetischen Sulfonaminosäuren wurde mit einem UNICAM-Spektrophotometer SP 500 ausgeführt. Die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen in den Meßlösungen waren so gering (etwa $5 \cdot 10^{-5}$ molar), daß die Gültigkeit des *Beer*schen Gesetzes gesichert war. Als Blindprobe in der zweiten Küvette diente reines Lösungsmittel ($8 \cdot 10^{-3}$ n HCl).

Es ergab sich (Abb. 2), daß die Kurven für die molaren Extinktionskoeffizienten ε für Mono-Lysin-H und Mono-Hydroxylysin-H im ausgemessenen Spektralbereich (λ = 205

[4]) Die Fluoranalyse wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein, ausgeführt.

bis 430 mμ entsprechend einem Bereich der Wellenzahlen $\nu = 48780–23260\ cm^{-1}$) völlig parallel verlaufen, wobei die ε-Werte für Mono-Hydroxylysin-H durchschnittlich 10% höher liegen. Auch der Kurvenverlauf für Mono-Lysin ist erwartungsgemäß weitgehend analog, wenn auch etwas anders als der für Mono-Lysin-H. Dabei mußte das schlecht kristallisierende und schwer zu reinigende Mono-Lysin gegenüber Mono-

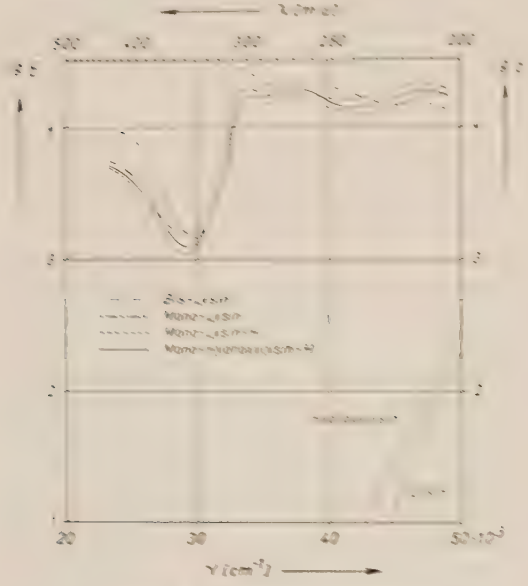


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren

Lysin-H als unreiner gelten. Insgesamt kann festgestellt werden, daß sich die Absorptionsspektren für die Monoverbindungen so weitgehend ähnlich sind, daß es erlaubt schien, für die Konzentrationsbestimmung der Eluate aus den Papyrogrammen mit einem zwischen Mono-Hydroxylysin-H und Mono-Lysin-H gemittelten ε-Wert zu rechnen.

Analog dürfte es gerechtfertigt sein, in der Gruppe der Bis-Verbindungen die für das allein ausgemessene Bis-Lysin gültigen ε-Werte in erster Näherung als für alle Bis-Verbindungen geltend zu betrachten.

Die Absorptionsspektren der Mono- bzw. Bis-Sulfonaminosäuren sind bezüglich der Lage der Extinktionsmaxima charakteristisch unterschieden. Das Maximum der Bis-Verbindungen liegt bei 300–303 mμ ($\nu^* = 33000–33330$), das der Mono-Verbindungen bei 290–292 mμ ($\nu^* = 34250–34480$). Für mehrere Aminosäurederivate des 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzols sind ähnliche Befunde erhalten worden (31).

Ein Extrakt aus 1 g Whatman-Nr.-1-Papier eines SBA-Blindchromatogramms wurde unter den gleichen Elutionsbedingungen hergestellt, wie sie bei den Hydrolysatpapyrogrammen angewendet wurden, und die Absorption in den interessierenden UV-Bereichen gemessen. Dabei wurde ein Extinktionsmaximum bei 265 mμ gefunden, das nach der kurzwelligen Seite flach, nach der längerwelligen steil abfiel. Ab 290 mμ war eine nur noch geringe Extinktion festzustellen. Diese geringe Absorption dürfte auf eine *Tyndall*-Streuung an kolloidartigen Papierpartikeln zurückzuführen sein, die sich durch einfache Filtration nicht entfernen lassen.

Bei den Extinktionsbestimmungen an den sulfonaminosäurehaltigen Eluaten waren also Messungen nur oberhalb 290 mμ sinnvoll.

Für die Extinktionsmessungen mit den Sulfonaminosäureeluaten wurden folgende Wellenlängenbereiche maximaler Absorption ausgewählt:

Tabelle 6

Umsatzberechnung durch Extinktionsmessung

Aminosäure	enthalten in Verbindung	gemessene Extinktion der Sulfonaminosäuren	daraus errechnete Konzentration an Sulfonaminosäuren γ	Eingesetzte Menge an Kollagen-Trockensubstanz [mg]	mit FF-Sulfon umgesetzte Menge an Aminosäuren	
					μMol g Kollag.	Gew.-%
Hydroxylysin	Bis-Hydroxylys-HCl	0,27	30,8	4,84	18,2	21,2
	Hydroxylys-Lys-HCl	0,58	65	4,84	19,6	22,9
	Mono-Hydroxyl-lys-HCl	0,55	74,5	4,84	29,5	34,4
Summe-Hydroxylysin					67,3	78,5
Lysin	Bis-Lys-HCl	0,98	107	4,85	66,1	25,1
	Hydroxylys-Lys-HCl	0,58	65	4,84	19,6	7,44
	Mono-Lys-HCl	1,32	173	4,84	70,6	26,8
Summe-Lysin					156,3	59,34

Für die Bis-Verbindungen:

$$300\text{–}303\ m\mu;\ \bar{\varepsilon} = 3{,}07 \cdot 10^4.$$

Für Mono-Verbindungen:

$$280\text{–}282\ m\mu;\ \bar{\varepsilon} = 1{,}93 \cdot 10^4.$$

Die Meßergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Schwefelanalysen

gefunden:	
Blindprobe	0,31%
FF-Sulfon-Folie	0,85%
Zunahme	0,54%
Korr. für 95% Koll.-Anteil $0{,}54 \cdot \frac{100}{95} = 0{,}56\%$	
Aus Tabelle 6 errechnete Zunahme	= 0,49%

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Schwefelanalyse einerseits und der Spektralphotometrie andererseits zeigt, daß knapp 90% des nach der Schwefelanalyse in Dinitrodiphenylsulfonresten eingebauten Schwefels den photometrisch ermittelten Sulfonaminosäuren zugeordnet werden konnte. Die restlichen 10% Schwefel dürften in den Tyrosinderivaten, der unbekannten Verbindung mit sehr kleinem R_f-Wert und ähnlichen spurenweise vorhandenen Verbindungen eingebaut sein.

Der ermittelte Gesamtumsatz an Lysin von ca. 59% und an Hydroxylysin von ca. 48% stimmt gut überein mit den Literaturwerten über die Zugänglichkeit von 55% (2) bis 58% (4) der vorhandenen Lysin- bzw. 44% (4) der vorhandenen Hydroxylysinreste.

Diskussion

Wie in den Abschnitten 4 und 5 beschrieben, war Kollagen durch die Behandlung mit dem bifunktionellen FF-Sulfon gegerbt. Monofunktioneller Umsatz mit F-Sulfon war von geringerer Wirkung. Die Stabilisierung mußte daher im wesentlichen auf der Ausbildung von Hauptvalenz-Brückenbindungen durch FF-Sulfon beruhen. Solche Brücken waren tatsächlich gebildet worden, wie die Isolierung der entstandenen Sulfon-bis-aminosäuren zeigte. Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Querbrückenbildung und Gerbung im Sinne der Quervernetzungstheorie der Gerbung war damit bewiesen. Andererseits war auch gesichert, daß der Einbau der Sulfonreste mindestens teilweise zwischen *verschiedenen* Polypeptidketten des Kollagengerüsts (interchenar) erfolgt war; denn eine bifunktionelle Reaktion mit Resten nur einer Kette (intrachenar) kann die beobachtete Stabilisierung des Kollagens nicht erklären.

Die berichteten quantitativen Untersuchungen dienten dazu, Hinweise für die Richtigkeit der Häufungshypothese zu erhalten. Es ergab sich, daß FF-Sulfon zu einem erheblichen Teil nur monofunktionell reagiert, was prinzipiell auf folgenden Ursachen beruhen kann:

1. Für die nach erfolgter monofunktioneller Reaktion von FF-Sulfon mögliche weitere Reaktion des zweiten F-Atom fehlt ein in geeignetem Abstand vorliegender Reaktionspartner.

2. Der Reaktionspartner liegt zwar in günstigem Abstand, ist jedoch infolge sterischer Hinderung durch Teile des Kollagengerüstes nicht erreichbar.

3. Der in günstigem Abstand liegende Reaktionspartner hat bereits mit einem anderen FF-Sulfon-Molekül reagiert.

Auf Grund der Möglichkeiten 2 und 3 muß also immer ein gewisser monofunktioneller Umsatz erwartet werden, auch dann, wenn alle reaktionsfähigen Gruppen an sich in günstigem Abstand vorliegen.

Trifft die Häufungshypothese von *Bear* zu, so ist die Annahme, daß alle Lysin- und Hydroxylysinreste in einer für bifunktionelle Reaktion mit FF-Sulfon günstigen Entfernung liegen, sicherlich gerechtfertigt. Ob der Abstand jedoch auch dann überbrückbar ist, wenn diese Hypothese unrichtig ist, soll im folgenden untersucht werden. Ergibt sich dabei, daß eine Überbrückung in diesem Falle, also bei einer *nicht* gehäuften Verteilung der beiden Aminosäuren, nur einen Teil der FF-Sulfon-Moleküle möglich ist, so würde sich das Auftreten von Monoverbindungen schon nach Punkt 1 erklären.

Für die Berechnung des Abstandes zweier reaktionsfähiger ε-NH_2-Gruppen wurde auf den 1955 gültigen Modellvorstellungen für die Struktur der Kollagenfibrille aufgebaut. Detaillierte Angaben enthalten diese Vorstellungen nur bezüglich des kristallinen Teils der Fibrille, nicht aber bezüglich des amorphen. Um überhaupt eine Berechnungsgrundlage zu gewinnen, wurde hier die Gültigkeit der erwähnten Daten für die gesamte Kollagenfibrille vorausgesetzt, was sicherlich nicht ohne weiteres erlaubt ist. Die ausgeführte Rechnung kann daher nur angenäherte Werte liefern.

Bei streng gleichmäßiger Verteilung ergibt sich der Abstand zweier β-C-Atome von *Hydroxylysin*seitenketten folgendermaßen:

Hydroxylysingehalt des Sehnenkollagens: 1,39 g/100 g oder 8,6 mol/10^5 g Protein.

Gesamtgehalt des Kollagens an Aminosäuren: 1068,2 mol/10^5 g (32).

Daraus folgt, daß sich durchschnittlich unter 124 Aminosäuren ein Hydroxylysin befindet. Reagiert haben mit FF-Sulfon aber nur etwa 78% der vorhandenen Hydroxylysinreste. Nur diese sind zu betrachten. Es ergibt sich, daß unter 158 Aminosäuren ein Hydroxylysin vorliegt, das reagiert hat.

158 Aminosäuren kommt (in der Projektion auf die Faserachse) eine Längsausdehnung von 150 Å zu (Längserstreckung *einer* Aminosäure: 0,95 Å), wenn sie in der postulierten Einheit aus 3 Polypeptidketten eingebaut sind.

Diese Ketteneinheit von 150 Å Länge, die also *einen* Hydroxylysinrest enthält, ist von 6 gleichgebauten Nachbareinheiten umgeben (hexagonale Anordnung), die ebenfalls je einen Hydroxylysinrest enthalten. Der Achsenabstand der Einheiten beträgt in gequollenem Kollagen 16–17 Å, ihr Durchmesser ist schätzungsweise je etwa 10 Å (von β-C-Atom zu β-C-Atom). Bei einer gleichmäßigen Verteilung der Hydroxylysinreste derart, daß jeder Rest jeder Einheit die größtmögliche Entfernung zu den Resten der benachbarten Einheiten hat (Anordnung „auf Lücke"), ergibt sich ein Abstand von Rest zu Rest bezüglich der Faserachse von 25 Å. Die Schrägentfernung von β-C_1 zu β-C_2 errechnet sich zu 26 Å.

Die Länge der Hydroxylysinseitenketten (von Atommittelpunkt β-C bis Atommittelpunkt ε-N) beträgt 5 Å bei gestreckter Lage der Kette. Der Abstand von ε-N_1 zu ε-N_2 ergibt sich demnach zu 16 Å.

Die Länge der Einheit N-Sulfon-N, wie sie bei der Brückenbildung aus FF-Sulfon und 2 Hydroxylysin-ε-NH_2-Gruppen entsteht, beträgt 9,6 $\pm$ 1 Å [5]).

Es ergibt sich, daß bei der angenommenen Verteilung eine Überbrückung des Abstandes von 16 Å von Hydroxylysin-ε-N_1 zu Hydroxylysin-ε-N_2 durch das FF-Sulfonmolekül *nicht* möglich ist.

Selbstverständlich ist nun mit einer gewissen statistischen Schwankungsbreite der Entfernungen zu rechnen; denn eine *streng* gleichmäßige Verteilung, wie sie oben zugrundegelegt wurde, ist äußerst unwahrscheinlich. Diese statistische Schwankung darf jedoch nur relativ klein sein, wenn die oben gemachte Voraussetzung der nicht gehäuften Verteilung aufrechterhalten werden soll; denn stärkere Schwankungen würden ja schon eine Häufung bedeuten.

Nach dem Gesagten scheint eine bifunktionelle Umsetzung von FF-Sulfon mit den Hydroxylysinresten des Kollagens in dem beobachteten größeren Umfang (25–30% der reagierenden Reste sind im Bis-Hydroxylysin enthalten) bei Annahme einer nicht gehäuften Verteilung der Reste unmöglich. Besonders unwahrscheinlich wird die Bildung von Querbrücken in diesem Falle dann, wenn man noch den Einfluß der oben erwähnten Faktoren 2 und 3 (sterische Hinderung und Reaktionskinetik) in Betracht zieht. Wie stark sie sich auswirken, wird am Beispiel des Lysins deutlich. Wie man leicht überschlägt, müßten infolge der größeren Konzentration von Lysinresten im Kollagen – auch bei ungünstiger Verteilung – die Abstände zwischen 2 Lysinresten, rein geometrisch betrachtet, einen vollständigen bifunktionellen Umsatz ermöglichen. Daß auch in diesem Falle nicht mehr als etwa 40% Bis-Lysin (neben 13% Hydroxylysin-Lysin) gebildet wurden, kann also nur diesen Hinderungen zuzuschreiben sein.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die auf einfacher geometrischer Grundlage angestellten rechnerischen Überlegungen stark dafür sprechen, daß Lysin und Hydroxylysin im Sinne der *Bear*schen Hypothese in gewissen Bereichen der Kollagenfibrille gehäuft vorkommen. Dieses in unserer 1. Mitt. erstmalig 1954 beschriebene Ergebnis wurde von *K. Kühn, U. Hofmann* u. *W. Grassmann* (33) dadurch erweitert, daß die Autoren die Anhäufung der basischen Aminosäuren (einschließlich des Arginins) in bestimmten Querstreifen des Tropokollagens elektronenmikroskopisch nachweisen konnten.

Experimenteller Teil

Reinigung der Kollagenfolie

100 g lufttrockene Sehnenkollagenfolie der Fa. C. Freudenberg, Weinheim, wurden in 5000 ml 0,5%ige Natriumacetatlösung (Natriumacetat p. a.) so eingelegt, daß sie möglichst wenig Lufteinschlüsse enthielt und von der Waschflüssigkeit gut umspült wurde. Zur Vermeidung von Schimmelbildung wurde etwas Toluol zugesetzt. Nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank betrug der p_H-Wert etwa 5,2. Die Waschflüssigkeit wurde durch eine große Glasfritte abfiltriert, die Folie gut ausgepreßt und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen.

Die feuchte Folie wurde zur Entfernung löslicher Anteile nach *C. C. Kritzinger* (34) in 5000 ml 10%ige Natriumchloridlösung eingelegt. Nach 8 Tagen Stehen in der Kälte, wobei 0,6–0,7% Trockenprotein in Lösung

[5]) Berechnet unter Annahme eines Bindungswinkels am Sulfon-S von 105,7° $\pm$ 1°. (*C. Keil* und *K. Plieth*, Naturwiss. **38**, 546, 1951.)

ging, wurde abfiltriert, mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und dreimal je 24 Stdn. in jeweils erneuertes dest. Wasser eingelegt. Im letzten Waschwasser war Cl^- nur noch in Spuren nachzuweisen.

Nach 48stündigem Einquellen in 2500 ml bidestilliertem Wasser wurde scharf abgesaugt und mit Aceton getrocknet.

Während des Auftrocknens an der Luft wurde die verknotete Folie geglättet. Das Präparat wurde zuletzt 48 Stdn. an der Luft konditioniert und in einer gut schließenden Schliffflasche aufbewahrt.

Umsetzung der Kollagenfolie mit FF-Sulfon

3 g gereinigte Kollagenfolie wurden in 200 ml Dimethylformamid/60 ml Wasser in einer 500-ml-Weithalsschliffflasche eingelegt, nach 24 Stdn. wurden 6 g FF-Sulfon und darauf 3 g Natriumhydrogencarbonat zugesetzt. Es entstand eine trübe gelbe Lösung. Ein Teil des Natriumhydrogencarbonats löste sich erst während der Reaktion auf. Das Reaktionsgefäß wurde in einen Trockenschrank bei 35° C gestellt; während der Umsetzung wurde mehrmals umgerührt oder umgeschüttelt, um Gasblasen zu entfernen, und der p_H-Wert häufig überprüft. Unterschritt er p_H 7 (bei sehr langen Umsatzzeiten), so wurden nochmals 3 g Natriumhydrogencarbonat zugesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 48–120 Stdn. wurde die gelbgefärbte Folie entnommen und auf der Glasfritte häufig mit Dimethylformamid und Wasser gewaschen.

Man legte die Folie 12 Stdn. in 300 ml 1%ige Natriumhydrogencarbonatlösung, einige Stunden in destilliertes Wasser und schließlich in 300 ml dest. Wasser ein, dessen p_H-Wert auf 3,5–4,0 eingestellt war (sehr verdünnte Essigsäure). Nach 24 Stdn. wurde mit Wasser gewaschen, nochmals 24 Stdn. in Wasser eingelegt und mit Aceton getrocknet. Es schloß sich eine 48stündige Extraktion mit Aceton zur Entfernung anhaftender Spuren FF-Sulfon an.

Die so umgesetzte und gereinigte Folie trocknete lederartig auf. Das eigelb gefärbte Präparat wurde wegen der bei DNP-Verbindungen bekannten Zersetzlichkeit durch Lichteinwirkung im Dunkeln aufbewahrt.

Die Darstellung der F-Sulfon-Folie erfolgte ganz analog. Dabei war darauf zu achten, daß die zu vergleichenden fertigen Präparate von FF-Sulfon-Folie einerseits und F-Sulfon-Folie andererseits auf etwa gleiche p_H-Werte eingestellt waren (Messung des p_H-Wertes eines wäßrigen Extraktes).

Säurebindung

Ungefähr 200 mg lufttrockenes Folienpräparat wurden in 20 ml *Erlenmeyer*-Kölbchen (dicht schließender Gummistopfen) gut mit 10 ml 0,1 n Salzsäure bedeckt. Nach 48 Stdn. wurde die Säure abdekantiert, das Präparat im Kolben scharf mit einem Glasstab abgequetscht und wieder abdekantiert. Von den vereinigten Säureextrakten wurde je 1 ml dreimal mit 0,01 n Natronlauge gegen Methylrot titriert. Zwischen den 3 Werten wurde gemittelt. Die verwendete Säure wurde blind titriert.

Quellung

Ungefähr 200 mg lufttrockene Folie wurden 48 Stdn. in bidestilliertem (CO_2-freiem) Wasser gequollen. Nach Überführung des Präparates in eine kleine Glasfritte wurde genau 5 min bei 3500 Umdrehungen/min (entsprechend einer Normalbeschleunigung von 1570 g ($cm \cdot sec^{-2}$)) zentrifugiert. Nach Bestimmung des Quellungsgewichtes trocknete man die Folie bei 105° C über Nacht und ermittelte das Trockengewicht. Der End-p_H-Wert des Quellungswassers wurde mit der Glaselektrode gemessen. Die Quellung wird in g Wasseraufnahme pro 100 g getrocknete Folie angegeben.

Sorption von Wasserdampf

Ungefähr 200 mg Folienpräparat wurden im Exsikkator über gesättigter Ammonnitratlösung (65% rel. Feuchtigkeit) bei 20° C (temperaturkonstanter Raum) so lange konditioniert, bis Kontrollwägungen keine Gewichtsänderungen mehr ergaben. Der Gewichtsverlust nach Trocknen bei 105° C über Nacht ergab den Sorptionswert in % des Trockengewichtes.

Alkalilöslichkeit

Ungefähr 240 mg lufttrockenes Folienpräparat wurden bei 105° C über Nacht getrocknet. Die gewogenen rund 200 mg Trockenpräparat wurden 1 Std. bei 50° C (Thermostat) mit 10 ml n/15 NaOH behandelt. Nach Absaugen wurde mit Wasser und verdünnter Essigsäure (p_H 4) gewaschen und bei 105° C über Nacht getrocknet. Gewichtsverlust = Alkalilöslichkeit in % der Trockeneinwaage.

Pankreatinlöslichkeit

Ungefähr 240 mg Folienpräparat wurden 48 Stdn. mit 20 ml 0,5%iger Pankreatinlösung (Pankreaspräparat 2077 der Fa. Röhm u. Haas G.m.b.H.) in Boraxpuffer p_H 8,6 bei 40° C behandelt. Die Präparate wurden in Zentrifugengläser überführt, dreimal mit Wasser, einmal mit essigsaurem Wasser (p_H 3,3) und wieder dreimal mit Wasser gewaschen und jeweils zentrifugiert. Nach Entwässern mit Aceton und nochmaligem Zentrifugieren wurde bei 105° C getrocknet und ausgewogen. Pankreatinlöslichkeit = g Gelöstes pro 100 g Trockensubstanz.

Schrumpfungstemperatur T_S

Ein schmaler Streifen des Folienpräparates wurde in ein Spannrähmchen so eingespannt, daß der Streifen locker durchhängt. Der Spannrahmen wurde in ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas eingestellt, sobald dieses im Thermostaten auf eine etwa 5° unter der erwarteten T_S liegende Temperatur erwärmt worden war. Die weitere Temperatursteigerung erfolgte langsam und kontinuierlich (ungefähr 0,5°/min). Die Temperatur, bei der sich der Folienstreifen deutlich zu straffen begann, wurde als T_S abgelesen.

Darstellung von Sulfon-aminosäuren

VII) N_ε-(3,3′-Dinitro-4-fluor-diphenylsulfon-4′)-D,L-lysin-hydrochlorid (Mono-Lysin)

Die Lösung von 1,88 g α-Actyl-D,L-lysin (26) (10 mMol) in 25 ml Wasser/40 ml Aceton/3,5 ml Triäthylamin wurde innerhalb 1 Std. bei 15° C in die Lösung von 3,44 g FF-Sulfon (10 mMol) in 100 ml Aceton/20 ml Wasser eingetropft. Nach einer Stunde wurde auf p_H 3 angesäuert und eingeengt. Vom orangeroten Sirup wurde abdekantiert, mit 30 ml 6 n HCl 5 Stdn. am Rückfluß gekocht und wiederum abdekantiert. Der Sirup wurde im Exsikkator getrocknet.

Je 200 mg des trockenen, gepulverten Produktes wurden in einem möglichst kleinen Volumen eines Gemisches aus sek. Butanol Wasser (80:20) gelöst und auf eine Papierpulversäule (*Whatman* Nr. 1) (Länge 1 m, ⌀ 4 cm) aufgebracht. Zur Trennung von Bis-Lysin wurde mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch entwickelt, die zuerst austropfende Fraktion gesammelt und im Vakuum zur Trockene gebracht.

Umkristallisieren aus 2 n HCl unter Zusatz von Aktivkohle und Filtrieren über Supercel; die Kristallisation erfolgte langsam. Hellgelbe Kristalle Schmelzpunkt 114–117° C. $C_{18}H_{19}O_8N_4S\,F \cdot HCl$ (506,9).

Ber.	N 11,05	S 6,33	Cl 7,00	
Gef.	10,37	6,04	6,44	H_2O 6,39
Gef.	11,08	6,45	6,88	(Umgerechnet auf wasserfreie Substanz).

Netzebenenabstände in Å (geschätzte Intensitäten der Reflexe): 20,5(5); 6,70(4); 5,93(6); 5,50(3); 4,67(4); 4,29(3); 3,95(10); 3,63(6); 3,26(3); 2,99(3); 2,59(3); 2,33(1); 2,19(1).

X) N_ε-(3,3′-Dinitro-diphenylsulfon-4)-D,L-lysin-hydrochlorid (Mono-Lysin-H)

1,88 g α-Acetyl-D,L-lysin (10 mMol) wurden mit 1 g $NaHCO_3$ in 70 ml Wasser/40 ml Aceton gelöst und zu der Lösung von 3,3 g (> 10 mMol) F-Sulfon in 120 ml Aceton gegeben. Nach 3stündiger Reaktion bei 60° C unter Einleiten von CO_2 wurde warm filtriert, auf p_H 2–3 angesäuert und im Vakuum eingeengt. Der entstandene, nach 24 Stdn. zum größten Teil kristalline Niederschlag der Acetylverbindung wurde mit 100 ml 6 n HCl 7 Stdn. am Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten fiel Mono-Lysin-H aus. Umkristallisieren aus 2 n HCl unter Zusatz von Aktivkohle und Filtrieren über Supercel. Hellgelbe Kristallplättchen. Schmelzpunkt 116° C.

$C_{18}H_{20}O_8N_4S \cdot HCl$ (488,9)

Ber.	N 11,46	S 6,56	Cl 7,25	
Gef.	10,03	6,07	6,63	H_2O 8,25
Gef.	10,93	6,62	7,23	(umgerechnet auf wasserfreie Substanz).

Netzebenenabstände in Å (geschätzte Intensitäten der Reflexe): 20,8(6); 6,65(4); 5,94(6); 5,43(1); 5,03(3); 4,62(5); 4,29(4); 3,94(10); 3,67(8); 3,26(5); 3,10(1); 2,84(1); 2,73(1); 2,59(4); 2,49(2); 2,34(3); 2,20(1); 1,99(2); 1,93(1).

XII) O-(3,3′-Dinitro-diphenylsulfon-4)-L-tyrosin-hydrochlorid (Mono-Tyrosin-H)

Zur Darstellung des Kupferkomplexes des Tyrosins wurden 65 mg L-Tyrosin, 60 mg $NaHCO_3$ und 24 mg $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ in 50 ml Wasser gelöst und 5 min zum Sieden erhitzt. Nach Filtrieren und Abkühlen auf 45° C wurden 80 mg F-Sulfon in 25 ml Aceton zugesetzt und nach 3 Stdn. bei 45° C der ausgefallene Kupferkomplex des Mono-Tyrosin-H abfiltriert. Nach Spaltung durch kurzes Aufkochen mit 2 n HCl wurde die schwach gelbliche, kristalline Verbindung mit etwas Aceton digeriert und aus Äthanol/2 n Salzsäure umkristallisiert. Das Hydrochlorid färbte sich oberhalb 190° C allmählich braun und schmolz bei 210–220° C unter Zersetzung.

$C_{21}H_{17}O_9N_3S \cdot HCl$ (523,9)

Ber.	C 48,20	H 3,47	N 8,03	S 6,12	Cl 6,77
Gef.	48,34	3,85	8,00	6,18	6,73.

Netzebenenabstände in Å (geschätzte Intensitäten der Reflexe): 5,75(4); 4,35(6); 3,95(7); 3,56(6); 3,19(1); 2,87(2); 1,93(0,5).

IV) N_ε,$N_{\varepsilon'}$-(3,3′-Dinitro-diphenylsulfon-4,4′)-bis-(D,L-Hydroxylysin-hydrochlorid) (Bis-Hydroxylysin), und

VIII) N_ε-(3,3′-Dinitro-4-fluor-diphenylsulfon-4′)-D,L-hydroxylysin-hydrochlorid (Mono-Hydroxylysin).

Zur Lösung von 1,3 g N_α-Acetyl-α-carbäthoxy-Hydroxylysin-δ-lacton (Aminolacton) (5 mMol) und 0,5 g $NaHCO_3$ in 50 ml Wasser/50 ml Aceton wurde die 1. Hälfte der Lösung von 0,75 g FF-Sulfon (2,2 mMol) in 40 ml Aceton auf einmal, die 2. Hälfte tropfenweise im Verlauf von 4 Stdn. unter Einleiten von CO_2 bei 40° C zugegeben. Nach ungefähr 40 Stdn. bei 60° wurde auf p_H 3 angesäuert und das Aceton im Vakuum entfernt. Der gelbe, allmählich erstarrende Sirup wurde zur Verseifung und Decarboxylierung 12 Stdn. mit 6 n HCl am Rückfluß gekocht, die Lösung auf das dreifache Volumen verdünnt, heiß filtriert und zur Trockene im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup enthielt etwa 60% Bis- und 40% Mono-Hydroxylysin (Papyrographie). Er wurde gut getrocknet und – wie unter a) beschrieben – durch Chromatographie an Papierpulversäulen aufgetrennt. Die zuerst auslaufende Fraktion wurde zur Trockene gebracht. Sie enthielt Mono-Hydroxylysin in chromatographisch reiner, amorpher Form. Auch durch Umlösen und Aufkochen mit Kohle war sie aus 2 n HCl nicht zur Kristallisation zu bringen.

Die in der Säule zurückgebliebene langsam wandernde Fraktion des Bis-Hydroxylysins wurde nach Ausstoßen der Säule ausgeschnitten und eluiert, Bis-Hydroxylysin war nur als Sirup in chromatographisch nicht ganz reinem Zustand zu gewinnen.

XI) N_ε-(3,3′-Dinitro-diphenylsulfon-4)-D,L-Hydroxylysin-hydrochlorid (Mono-Hydroxylysin-H)

Die Lösungen von 1,3 g Aminolacton (5 mMol) und 1 g $NaHCO_3$ in 40 ml Aceton/40 ml Wasser und von 3 g F-Sulfon in 50 ml Aceton wurden vereinigt. Nach zweistündiger Reaktionszeit bei 50° unter Einleiten von CO_2 war die Lösung moosgrün und nach weiteren 16 Stdn. bei 15–20° C tiefbraun. Sie hellte sich beim Ansäuern auf p_H 3 nach goldgelb auf. Beim Einengen im Vakuum fiel ein eigelber Niederschlag aus, der mit 6 n HCl 6 Stdn. am Rückfluß gekocht, mit Wasser auf doppeltes Volumen gebracht und heiß filtriert wurde. Aus dem Filtrat fiel Mono-Hydroxylysin H · HCl in hellgelben Blättchen aus. Umkristallisieren aus 2 n HCl (Kohle, Supercel). Schmelzpunkt 141–142° C.

$C_{18}H_{20}O_9N_4S \cdot HCl$ (504,9)

Ber.	N 11,10	S 6,35	Cl 7,02	
Gef.	10,01	5,65	6,77	H_2O 7,76
Gef.	10,85	6,12	7,34	(umgerechnet auf wasserfreie Substanz).

Netzebenenabstände in Å (geschätzte Intensitäten der Reflexe): 20,5(6); 6,60(4); 5,90(6); 5,40(1); 5,03(2); 4,59(5); 4,25(3); 3,93(10); 3,68(8); 3,25(3); 3,10(1); 2,59(3); 2,47(2); 2,33(2); 2,17(1); 2,00(1).

Quantitative Bestimmung der Sulfonaminosäuren aus Totalhydrolysaten von FF-Sulfon-Folie

a) Herstellung eines Totalhydrolysates definierter Konzentration

Etwa 230 mg luftfeuchte FF-Sulfon-Folie wurden 120 Stdn. bei 105° getrocknet und 203,3 mg trockenes Präparat in einem unten spitz zulaufenden Einschlußrohr (15 mm lichte Weite) mit 2 ml 6 n HCl 15 Stdn. bei 105° C totalhydrolysiert. Nach Öffnen wurde die Salzsäure durch Überblasen mit einem durch Wattefilter gereinigten Luftstrom bei Dampfbadwärme entfernt, der Hydrolysatsirup noch zweimal mit Wasser aufgenommen und auf dieselbe Weise eingedampft. Nach Abschneiden des Rohres auf möglichst kurze Länge wurde der im unteren Konusteil befindliche Sirup mit insgesamt 1 ml Ameisensäure sowie Wasser nach und nach quantitativ in ein 2 ml-Meßkölbchen übergespült. Durch die Ameisensäure werden die Sulfon-

aminosäuren mit Sicherheit in Lösung gehalten. Das Hydrolysat war 10,16%ig an Trockensubstanz.

b) Quantitative Papierchromatographie

Insgesamt 0,05 ml des nach a) hergestellten Totalhydrolysates wurden auf 5 Startpunkte zu je 10 cmm mit der Agla-Mikropipette (Burroughs Wellcome u. Co., London) auf Whatman Nr. 1-Papier aufgebracht. Nach absteigender Chromatographie mit SBA (48 Stdn.) waren unterhalb jedes Startpunktes 5 gelbe Flecken neben Spuren anderer gelber Substanzen zu erkennen.

c) Elution und Spektrophotometrie der Sulfon-aminosäuren

Aus dem nach b) angefertigten Papyrogramm wurden die 5 × 5 gelben Flecke der 5 Sulfonaminosäuren mit der Schere ausgeschnitten, die Papierstücke fein zerschnitten und die einzelnen Sulfonaminosäuren unter schwachem Erwärmen auf dem Dampfbad zunächst mit 10 ml Wasser/0,2 ml 0,1 n HCl (p_H 3–4) eluiert. Nach Filtration durch einen kleinen *Hirsch*trichter über ein Whatman-Nr.-1-Filterpapier-Scheibchen wurde erneut mit 10 ml H_2O/0,2 ml 0,1 n HCl wie oben extrahiert, filtriert und nochmals mit 10 ml H_2O/0,1 ml 0,1 n HCl eluiert. Die vereinigten schwach salzsauren Eluate wurden nach Filtration durch ein dichtes Filter (MN 640dd) bei Dampfbadwärme durch Überleiten von Luft eingedunstet, mit $8 \cdot 10^{-3}$ n HCl aufgenommen und in 5 ml-Meßkolben übergeführt.

Zur Spektrophotometrie im Unicam-Gerät wurden die so hergestellten Eluate in 10-mm-Küvetten vermessen.

Die ebenfalls photometrierten Eluate der Gemische von Mono- bzw. Bis-Sulfonaminosäuren wurden aus einem 24 Stdn. Papyrogramm desselben Hydrolysates gewonnen; bei der kürzeren Entwicklungszeit war nur eine Auftrennung in 2 starke gelbe Flecken erfolgt, die die Summe der Mono- bzw. Bis-Verbindungen enthielten. Die Elution geschah wie oben, jedoch wurde auf 10 ml aufgefüllt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie der *Carl-Freudenberg*-Stiftung, Weinheim, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Zusammenfassung

1. Eine aus Rindersehnenkollagen gewonnene Folie wurde mit p,p′-Difluor-m,m′-dinitro-diphenylsulfon(FF-Sulfon) umgesetzt. Das Präparat wurde gerbereichemisch untersucht. Eine deutliche Gerbwirkung der Behandlung mit dem bifunktionellen Fluorreagens wurde festgestellt und gezeigt, daß die Stabilisierung im wesentlichen auf die covalente Quervernetzung des Kollagengerüstes zurückzuführen ist.

2. Im Totalhydrolysat der Sulfon-Folie wurden 5 Aminosäurederivate als Reaktionsprodukte des FF-Sulfons mit Lysin- und Hydroxylysinresten des Kollagens festgestellt und durch Vergleich mit den synthetisierten Modellverbindungen sowie durch alkalische Spaltung und Nachweis der freien Aminosäuren identifiziert. Es handelt sich um 3 Brücken-bis-aminosäuren, in denen 2-Lysin-, 2 Hydroxylysin- bzw. 1 Lysin- und 1 Hydroxylysinrest über eine Dinitro-diphenylsulfonbrücke an der ε-NH_2-Gruppe verknüpft sind, und 2 Verbindungen, bei denen FF-Sulfon nur einseitig (monofunktionell) mit der ε-NH_2-Gruppe eines Lysin- bzw. Hydroxylysinrestes reagiert hat.

3. Durch spektrophotometrische Untersuchungen wurden die Mengenverhältnisse bestimmt, in denen sich die einzelnen Verbindungen gebildet hatten. Die Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, daß die betreffenden basischen Aminosäuren in bestimmten Bezirken der Kollagenfibrille gehäuft vorliegen müssen. Eine Hypothese, die einen segmentierten Aufbau der Kollagenfibrille mit periodisch wechselnder Aminosäurezusammensetzung postuliert, wurde damit bestätigt.

4. Durch röntgenographische Untersuchung der FF-Sulfon-Folienpräparate wurde wahrscheinlich gemacht, daß FF-Sulfon nur in den amorphen Bereichen der Fibrille reagiert hatte und somit die erwähnte Häufung von Lysin- und Hydroxylysin in diesen Bezirken vorliegt.

Schrifttum

1) Teil der Diplomarbeit und Dissertation *D. Wegerle*, (Heidelberg 1953 und 1956).

2) *Moss, J. A.* u. *J. H. Bowes*, Nature (London) **168**, 514 (1951).

3) *Sykes, R. L.*, J. Soc. Leather Trades' Chemists **36**, 267 (1952).

4) *Dietrich, R.*, Dissertation, Heidelberg 1953, vgl. auch *H. Zahn* u. *D. Wegerle*, Leder **5**, 121 (1954).

5) *Bowes, J. H.* u. *J. A. Moss*, Biochem. J. **55**, 735 (1953).

6) *Burton, D., J. P. Danby* u. *R. L. Sykes*, J. Soc. Leather Trades' Chemists **37**, 219 (1953); *R. W. Green, K. P. Ang* u. *L. C. Lam*, Biochem. J. **54**, 181 (1953).

7) *Zahn, H.* u. *L. Zürn*, Z. Naturforsch. **12**b, 788 (1957).

8) *van Slyke, D. D., A. Hiller, D. A. MacFayden, A. B. Hastings* u. *F. W. Klemperer*, J. biol. Chem. **133**, 287 ((1940).

9) *Solomons, C. C.* u. *I. T. Irving*, Biochem. J. **68**, 499 (1958).

10) *Mechanic, G. L.*, Fed. Proc. **16**, 515 (1957).

10a) *Zahn, H.*, Angew. Chem. **67**, 561 (1955).

11) *Bear, R. S.*, Adv. Protein Chem. **7**, 69 (1952).

12) *Zahn, H.* u. *H. Zuber*, Chem. Ber. **86**, 172 (1953).

13) *Stather, F.*, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, 2. Auflage (Berlin 1951) S. 398.

14) *Lloyd, D. J.*, J. Int. Soc. Leather Trades' Chemists **18**, 144 (1934); **19**, 336, 345 (1935); *E. Stiasny*, Collegium **1936**, 3.

15) *Lennox, F. G.* u. *H. M. Forss*, J. Soc. Leather Trades' Chemists **36**, 322 (1952).

16) *Theis, E. R.*, Trans. Faraday Soc. **42**B, 244 (1946).

17) *Gustavson, K. H.*, Svensk kem. Tidskr. **67**, 115 (1955).

18) *Zahn, H.*, Melliand Textilber. **31**, 762 (1950); Kolloid-Z. **121**, 39 (1951).

19) *Alexander, P., M. Fox, K. A. Stacey* u. *L. F. Smith*, Biochem. J. **52**, 177 (1952).

20) *Otto, G.*, Leder **4**, 193 (1953); **6**, 207 (1955).

21) *Elöd, E.* u. *H. Zahn*, Melliand Textilber. **25**, 361 (1944).

22) *Stather, F., S. Walther* u. *U. Stather*, Leder **7**, 13 (1956).

23) *Rougvie, M. A.* u. *R. S. Bear*, J. Amer. Leather Chemists Assoc. **48**, 735 (1953).

24) *Küntzel, A.* u. *F. Prakke*, Biochem. Z. **267**, 234 (1933).

25) *Cowan, P. M., A. C. T. North* u. *J. T. Randall*, Symposia Nr. IX Soc. Exp. Biol. Fibrous Proteins and their Biological Significance S. 115 (Cambridge 1955).

26) *Zahn, H.* u. *H. Zuber, W. Ditscher, D. Wegerle* u. *J. Meienhofer*, Chem. Ber. **89**, 407 (1956).

27) *van Zyl, G., E. E. van Tamelen* u. *G. D. Zuidema*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1765 (1951).
28) *Zahn, H.* u. *L. Zürn*, Chem. Ber. **91**, 1359 (1958).
29) *Thielepape, E.*, Chem. Fabrik **4**, 293 (1931).
30) *Mills, G. L.*, Nature (London) **165**, 403 (1950).
31) *Zahn, H.* u. *J. Meienhofer*, Makromol. Chem. **26**, 126, 153 (1958).
32) *Eastoe, J. E.*, Biochem. J. **61**, 589 (1955).
33) *Kühn, K., U. Hofmann* u. *W. Grassmann*, Naturwiss. **46**, 512 (1959); vgl. auch **47**, 15 (1960).
34) *Kritzinger, C. C.*, J. Amer. Leather Chemists Assoc. **43**, 351 (1948).

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt

Veränderung der dielektrischen Daten von Polyäthylenterephthalat beim thermischen Abbau und während der Kristallisation

*Von K. H. Hellwege und G. Langbein**)

Mit 8 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 10. März 1960)

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften kristalliner Hochpolymerer in Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte geben. Neben anderen Eigenschaften hängt auch das dielektrische Relaxationsspektrum stark von der Vorbehandlung der untersuchten Substanz ab. Die Messungen der Dielektrizitätskonstante und des dielektrischen Verlustfaktors haben den Vorteil, bei kleinen Substanzmengen mit hoher Relativgenauigkeit ausführbar zu sein. Im folgenden werden zuerst einige Bemerkungen zur Anwendung der dielektrischen Methode gemacht, dann die bisher bekannten dielektrischen Daten von Polyäthylenterephthalat und die zu erwartende Auswirkung der Kristallisation und des thermischen Abbaus auf diese Eigenschaften diskutiert. Nach der Beschreibung der Meßanordnung werden Messungen der dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Frequenz, Temperatur und Zeit wiedergegeben. Zum Schluß wird eine Beschreibungsmethode für die Zeitabhängigkeit der gemessenen Daten vorgeschlagen.

1. Vorbemerkungen über die dielektrische Methode

Zuerst soll mit Hilfe der Darstellung der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften durch ein Relaxationsspektrum gezeigt werden, daß bei der Messung dieser Eigenschaften die Meßpunkte auf der $\ln \omega$-Skala und der $\frac{E}{kT}$-Skala vergleichbare Abstände haben sollten, falls man maximale Information pro Messung erhalten will.

Die Frequenzabhängigkeit der komplexen Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$$

wird durch das zugehörige Relaxationsspektrum bestimmt (2).

$$\varepsilon' = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + (\omega\,\tau)^2}\, d\tau$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} g^*\left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right) \frac{1}{2} [1 - \tanh \ln \omega\tau]\, d \ln \frac{\tau}{\tau_0}, \quad [1]$$

$$\varepsilon'' = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)\,\omega\,\tau}{1 + (\omega\,\tau)^2}\, d\tau$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} g^*\left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right) \frac{1}{2} \frac{1}{\mathrm{Cos} \ln \omega\tau}\, d \ln \frac{\tau}{\tau_0}, \quad [2]$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} g^*\left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right) \frac{1}{2} \frac{1}{\mathrm{Cos} \ln \omega\tau}\, d \ln \frac{\tau}{\tau_0}}{\int_{-\infty}^{+\infty} g^*\left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right) \frac{1}{2} [1 - \tanh \ln \omega\tau]\, d \ln \frac{\tau}{\tau_0}}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} g^{**}\left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right) \frac{1}{2} \frac{1}{\mathrm{Cos} \ln \omega\tau}\, d \ln \frac{\tau}{\tau_0}. \quad [3]$$

Dabei bedeutet:

$g(\tau)\,d\tau$ den Anteil der Dipole, die mit Relaxationszeiten zwischen τ und $\tau + d\tau$ relaxieren

$$g^*\left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right) = g\left(\tau_0\, e^{\ln \frac{\tau}{\tau_0}}\right) \tau_0\, e^{\ln \frac{\tau}{\tau_0}} = \tau\, g(\tau)$$

g^{**} ist durch die Gl. [3] bestimmt.

Weil die Temperaturabhängigkeit einer bestimmten Relaxationszeitkonstante τ durch die *Arrhenius*sche Gleichung

$$\ln \tau = \frac{kT}{E} + \text{const.}$$

*) Vorgetragen am 2. Dezember 1959 während der Informationsveranstaltung des Deutschen Kunststoff-Institutes, Darmstadt.

wiedergegeben werden kann und die Variable $\ln \omega \tau$ in den Gl. [1] . . . [3] bestimmend ist, erkennt man, daß eine Änderung der Größe E/kT äquivalent einer Änderung der Größe $\ln \omega$ hinsichtlich der Auswirkung auf die dielektrischen Eigenschaften ist. Daher ist es sinnvoll, die Abstände der Meßpunkte auf den beiden Skalen E/kT und $\ln \omega$ vergleichbar zu wählen.

An der Darstellung (1) von ε' durch ein Relaxationsspektrum erkennt man weiterhin, daß die Messung von $\frac{d\varepsilon'}{dT}$ genauere Auskunft über das Relaxationsspektrum und damit über das ganze dielektrische Verhalten gibt als die Messung von $\tan \delta$ oder von ε''. Differenziert man nämlich (1) nach $\ln \omega$, dann erhält man

$$\frac{d\,\varepsilon'}{d \ln \omega} = \int_{-\infty}^{+\infty} g^* \left(\ln \frac{\tau}{\tau_0} \right) \frac{1}{2} \frac{1}{\mathrm{Cos}^2 \ln \omega \tau} d \ln \frac{\tau}{\tau_0}. \quad [4]$$

Der Vergleich von [4] mit [2] oder [3] zeigt, daß die Kurven $\frac{d\,\varepsilon'}{d \ln \omega}$ oder $\frac{d\,\varepsilon'}{d\ 1/kT}$ über der $\ln \omega$- bzw. $\frac{E}{kT}$-Skala wesentlich schmaler und steiler sind als die entsprechenden $\tan \delta$- oder ε''-Kurven, da der Kern der zugehörigen Integralgleichung im ersten Fall $1/\mathrm{Cos}^2 \omega \tau$, im zweiten Fall $1/\mathrm{Cos}\, \omega \tau$ ist. $1/\mathrm{Cos}^2 \omega \tau$ ist aber steiler und schmaler als $1/\mathrm{Cos}\, \omega \tau$. Bei unseren Messungen ist daher auf hohe Relativgenauigkeit der Kapazitätsmessung Wert gelegt worden.

2. Die bisher bekannten dielektrischen Daten von Polyäthylenterephthalat

W. Reddish (3) hat 1949 die Dielektrizitätskonstante und den Verlustfaktor von Polyäthylenterephthalat untersucht. Er fand ein Maximum des Verlustfaktors bei tiefen Temperaturen (− 40° C bei 1 kHz, siehe auch Abb. 4), eines bei mittleren Temperaturen (110° C bei 1 kHz) und einen steilen Anstieg des Verlustfaktors bei hohen Temperaturen (170° C bei 1 kHz). Hiermit übereinstimmende Ergebnisse fanden *F. H. Müller* und *K. Huff* (4). Die Verluste bei tiefen Temperaturen führte *W. Reddish* auf Relaxation eines Protonensprungmechanismus in den endständigen OH-Gruppen der Makromolekel zurück, die Verluste bei mittleren Temperaturen (Verlustfaktorhauptmaximum) auf Relaxation von Kettensegmenten, die sich in cis-Form befinden und daher ein Dipolmoment tragen (Abb. 1a). Die Verluste bei hohen Temperaturen lassen sich durch Leitfähigkeit in den amorphen Bereichen der Substanz erklären.

3. Abbau und Kristallisation in ihrer Auswirkung auf die dielektrischen Eigenschaften

Marshall und *Todd* (5) haben den thermischen Abbau von Polyäthylenterephthalat bei Temperaturen zwischen 280° C bis 320° C chemisch untersucht. Die Analyse der Abbauprodukte ließ auf einen Abbaumechanismus schließen, bei dem pro Kettenbruch der Makromolekel eine neue OH-Gruppe entsteht (Abb. 1b). Da mit der Relaxation des Proto-

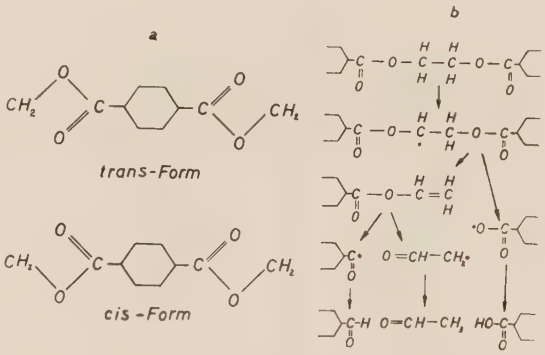


Abb. 1. Polyäthylenterephthalat, Kettensegmente in trans- und cis-Form (*a*) und der Abbaumechanismus nach *Marshall* und *Todd* (*b*)

nensprungmechanismus in den endständigen OH-Gruppen nach *Reddish* dielektrische Verluste verknüpft sind, sollte sich der thermische Abbau durch die Messung der Erhöhung dieser Verluste nachweisen lassen. Es herrscht nach *Sillars* (8) Proportionalität zwischen der Fläche $\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon''\,(\ln \omega)\, d \ln \omega$ unter der Kurve $\varepsilon''\,(\ln \omega)$ und der Konzentration der Dipole. Das Relaxationsgebiet der OH-Gruppen liegt bei hohen Temperaturen (die Abbautemperaturen liegen um 300° C) außerhalb des mit Brückenmethoden erfaßbaren Frequenzbereiches. Bei Zimmertemperatur liegt es bei 10^6 Hz. Führt man die Messungen zum Nachweis der OH-Gruppen bei Zimmertemperatur durch, dann tritt bei der vorhergehenden Abkühlung der Proben von der Abbautemperatur Kristallisation der Substanz ein. In den kristallinen Bereichen treten geringere Leitfähigkeitsverluste und geringere OH-Gruppenverluste auf. Die OH-Gruppen liegen in den kristallinen Bereichen weitgehend fest (3). Aus röntgenographischen Messungen weiß man ferner, daß im kristallinen Zustand alle Kettensegmente in trans-Form vorliegen

(2). Deswegen nimmt beim Kristallisieren auch die Höhe des Verlustfaktorhauptmaximums ab. Durch den Kristallisationsprozeß ergibt sich also eine allgemeine von der Art und Weise des Abkühlungsvorganges abhängige Erniedrigung der dielektrischen Verluste. Dies erschwert den Nachweis der beim Abbau neu entstehenden OH-Gruppen. Eine Untersuchung des thermischen Abbaus ist deswegen notwendig mit der Untersuchung des Kristallisationsverhaltens verknüpft.

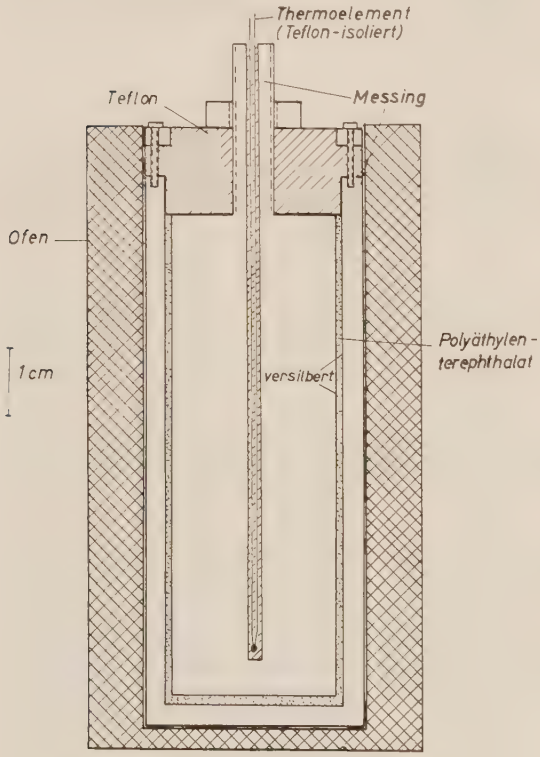


Abb. 2. Meßelektrode, verwendbar bei Temperaturen $T \leq 320°$ C

4. Experimentelles

Abb. 2 zeigt die zu den Messungen benutzte Elektrode.

Zwischen zwei ineinandergeschobenen Messingzylindern befindet sich die Substanz. Die Elektrode bleibt auch oberhalb des Schmelzpunktes (260° C) stabil und dicht, da die Teflonhalterung der Innenelektrode einen größeren Ausdehnungskoeffizienten hat als das umgebende Messing. Die Teflonhalterung hat nur sehr geringen Anteil an der Gesamtkapazität, da sowohl ε' als auch ε'' von Teflon kleiner ist als von Polyäthylenterephthalat. Außerdem ist die wirksame Fläche der Teflonkapazität klein im Verhältnis zur Fläche der Gesamtkapazität, und der Abstand der Elektroden ist an der Halterung stark vergrößert. Die Elektrode wurde durch einen enganliegenden Ofen geheizt. Zur Temperaturmessung diente ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement, das sich in einer Bohrung der Innenelektrode befand. Es war mit Teflon elektrisch gegen die Innenelektrode isoliert. Zur Kapazitäts- und Verlustfaktorbestimmung wurde die Verlustfaktor-C-Meßbrücke von Siemens & Halske für den Frequenzbereich 50 Hz . . . 5 MHz verwandt.

Es zeigte sich, daß die Substanz während der Kristallisation genügend weich blieb und sich daher nicht von den Wänden ablöste. Das war daran zu erkennen, daß sich während der Kristallisation bei hoher Temperatur die Kapazität rasch änderte, der Verlustfaktor jedoch kaum. Bei Ablösung der Substanz von den Elektrodenwänden müßten sich Kapazität und Verlustfaktor im gleichen Verhältnis ändern. Erst unterhalb der Einfriertemperatur können sich Spannungen nicht mehr schnell genug ausgleichen, was bei Zimmertemperatur zu schwach hörbaren Ablöseeffekten führt, die sich jedoch dielektrisch kaum nachweisen lassen.

5. Orientierende Messung der Verlustfaktorerhöhung infolge thermischen Abbaus

a) An mehreren Probeelektroden mit Polyäthylenterephthalat[1]) als Dielektrikum wurde jeweils bei Zimmertemperatur die Abhängigkeit des Verlustfaktors von der Frequenz bestimmt. Danach wurden die Kondensatoren für bestimmte Temperzeiten auf 280° C gebracht. Hierauf wurde wiederum der Frequenzgang des Verlustfaktors bei Zimmertemperatur bestimmt. Der Verlustfaktor erhöhte sich, wie es in Abb. 3a dargestellt ist, mit zunehmender Temperzeit. Die Meßergebnisse streuen in dem durch Schraffur gekennzeichneten Bereich. Trägt man statt des Verlustfaktors bei 400 kHz das Verhältnis des Verlustfaktors bei 400 kHz und des Verlustfaktors bei 100 Hz, der durch die OH-Gruppenkonzentration kaum beeinflußt wird, auf, so ergibt sich qualitativ das gleiche Bild. Dies läßt die Deutung zu, daß der Verlustfaktor durch Zunahme der OH-Gruppenkonzentration hervorgerufen wird.

b) Die Verlustfaktorerhöhung wurde bei 316° C während der Temperung gemessen. Auch hierbei zeigte sich ein zeitlicher Anstieg. Die Streuung der Meßpunkte ist hier im Vergleich zu a) gering, da keine Kristallisationseffekte die Abbaueffekte überdecken (Abb. 3b).

6. Veränderung von $\tan\delta$ und ε während der Kristallisation

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen über den thermischen Abbau veranlaßten uns dazu, genauere Messungen der zeitlichen Änderungen der dielektrischen Daten bei hohen Temperaturen vorzunehmen. Wir haben zunächst den Ausgangszustand von Polyäthylenterephthalat[2]) hinsichtlich seiner

[1]) Hostaphan-Folie der Firma Kalle & Co., Wiesbaden.

[2]) Trevira der Farbwerke Hoechst AG.

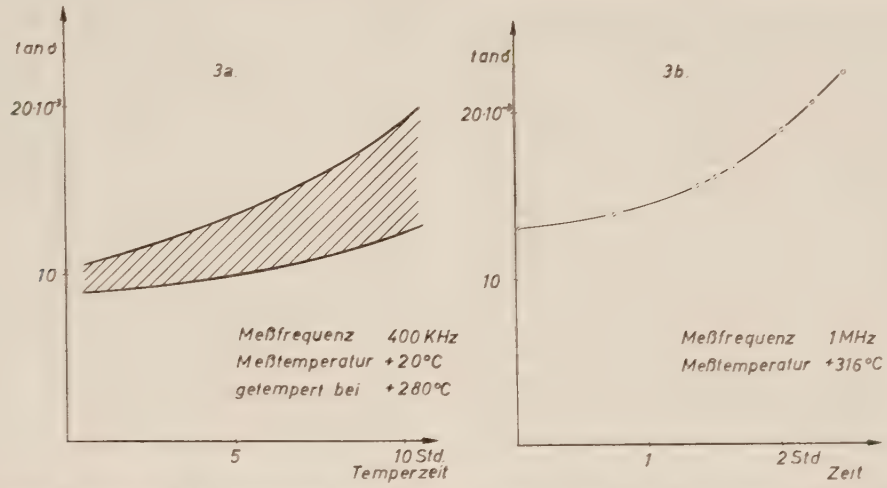


Abb. 3. Zeitliche Änderung des Verlustfaktors von Polyäthylenterephthalat beim thermischen Abbau: a) Zunahme des tan δ, gemessen bei Zimmertemperatur nach der Temperung bei 280° C. – b) Zunahme des tan δ, gemessen während der Temperung bei 316° C

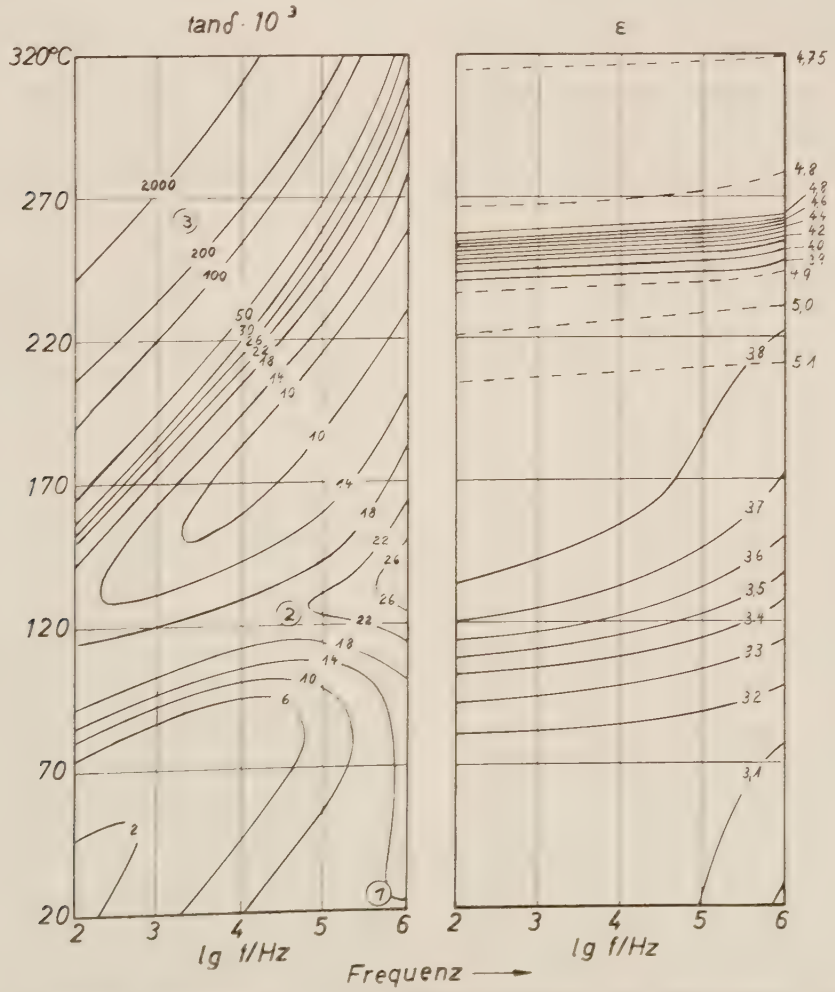


Abb. 4. Die dielektrischen Eigenschaften von Polyäthylenterephthalat im Gebiet 20° C ... 320° C, 10^2 Hz ... 10^6 Hz. OH-Gruppenverluste 1, Kettensegmentverluste 2, Leitfähigkeitsverluste 3

dielektrischen Eigenschaften für das Temperaturgebiet 20° C . . . 320° C untersucht. Die Ergebnisse (Abb. 4) schließen an die Ergebnisse von *W. Reddish* für das Temperaturgebiet unterhalb 170° C an. Abb. 4 ist eine Schichtliniendarstellung von tan δ und ε. Abszisse ist der Logarithmus der Frequenz, Ordinate die Temperatur. Die Darstellung links umfaßt die Kettensegmentverluste (Linie zwischen 100 Hz, 110° C und 1 MHz, 130° C), gekennzeichnet durch 2, und die Leitfähigkeitsverluste 3. Das Minimum zwischen Leitfähigkeitsverlusten und Kettensegmentverlusten verschiebt sich von 170° C bei 10^4 Hz nach 240° C bei 10^6 Hz. Es wird mit zunehmender Frequenz etwas niedriger. Bei 10^6 Hz, 20° C ist das Verlustfaktornebenmaximum der OH-Gruppenrelaxation angedeutet, 1. Interessanter sind die Ergebnisse über die Dielektrizitätskonstante. Die Dielektrizitätskonstante nimmt, ausgehend vom Wert bei 20° C, in drei Stufen zu. Die erste Stufe bei 130° C zeigt das Beweglichwerden der Kettensegmente in den amorphen Bereichen an. Ihr entspricht das Verlustfaktorhauptmaximum bei 130° C, 1 MHz. Die zweite, niedrigere Stufe ist in der zusammenfassenden Darstellung (Abb. 4) nur schlecht zu erkennen, wohl aber in der Darstellung (Abb. 5), in der $d\varepsilon/dT$ gegen die Temperatur aufgetragen ist. Die Stufe steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem Vorschmelzen bestimmter Kristallite. Der dritte, sehr steile Anstieg von ε liegt am Schmelzpunkt bei 260° C. Er entspricht der Zunahme der cis-Gruppen beim Schmelzen. Der ε-Zunahme beim Schmelzen entspricht kein Verlustfaktormaximum. Der Verlustfaktor ist in diesem Gebiet hauptsächlich durch Leitfähigkeit bedingt (tan $\delta \sim 1/\omega$)[3]). Die Beweglichkeit der Dipole, die beim Schmelzen entstehen, ist bei der Schmelztemperatur schon so groß, daß die *Boltzmann*-Verteilung der Dipole der Meßfrequenz ohne Phasenverschiebung folgen kann. – Hierin liegt ein weiterer Grund dafür, daß die Messung von $d\varepsilon/d\ 1/kT$ oder auch von $d\varepsilon/dT$ mehr Information gibt als die Messung von tan δ oder ε''; denn jedes tan δ-Maximum ist mit einer DK-Änderung verknüpft, es gilt aber nicht notwendig das umgekehrte. – Oberhalb des Schmelzpunktes nimmt die Dielektrizitätskonstante mit steigender Temperatur nach einem $1/T$-Gesetz ab (siehe Abb. 6).

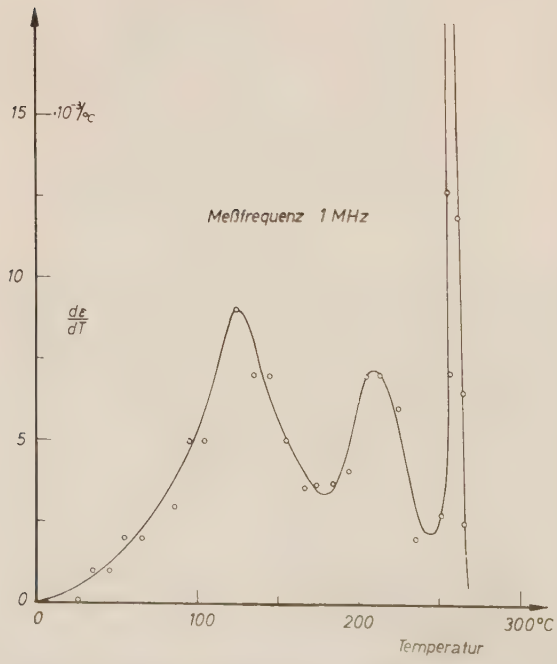


Abb. 5. Polyäthylenterephthalat, Temperaturabhängigkeit von $d\varepsilon/dT$

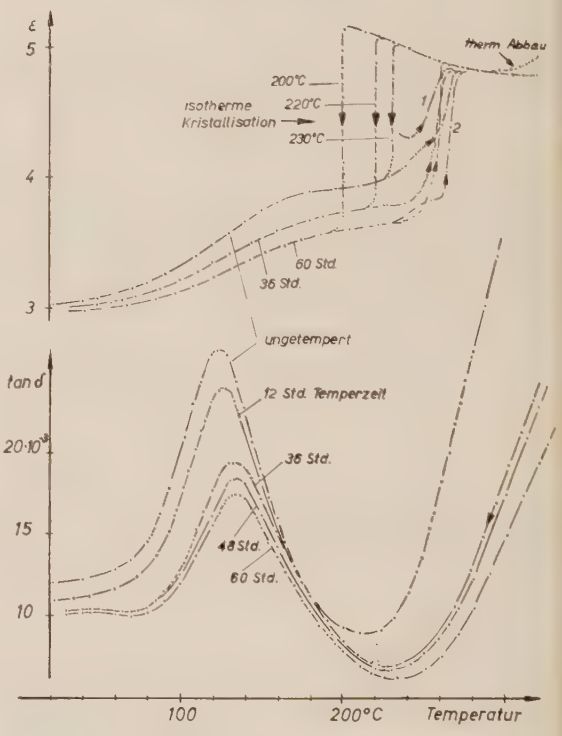


Abb. 6. Polyäthylenterephthalat, Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von verschieden lange getempertem Material: – 1. Schmelzbereich für weitgehend amorphes Material bei 255° C; 2: Schmelzbereich für weitgehend kristallines Material bei 270° C

[3]) Auch der ε-Zunahme beim „Vorschmelzen" entspricht kein Verlustmaximum; es kann sich also hier nicht um eine Zunahme der Beweglichkeit von Dipolen, sondern um eine Neuentstehung von polaren Gruppen handeln. Deswegen ist der Ausdruck „Vorschmelzen" gewählt.

Erhitzt man jedoch sehr langsam, oder tempert man bei konstanter Temperatur, dann ergibt sich statt des Abfalls der DK ein zeitlicher Anstieg der DK und auch des tan δ, der durch thermischen Abbau bedingt ist (siehe Abb. 6 $\varepsilon(T)$ bei 300° C -x-x-Linie). Bei Abkühlung der Substanz steigt die Dielektrizitätskonstante mit fallender Temperatur nach einem $1/T$-Gesetz über den Wert am Schmelzpunkt an, bis bei Temperaturen unterhalb von 245° C meßbare Kristallisation eintritt, meßbar durch den zeitlichen Abfall

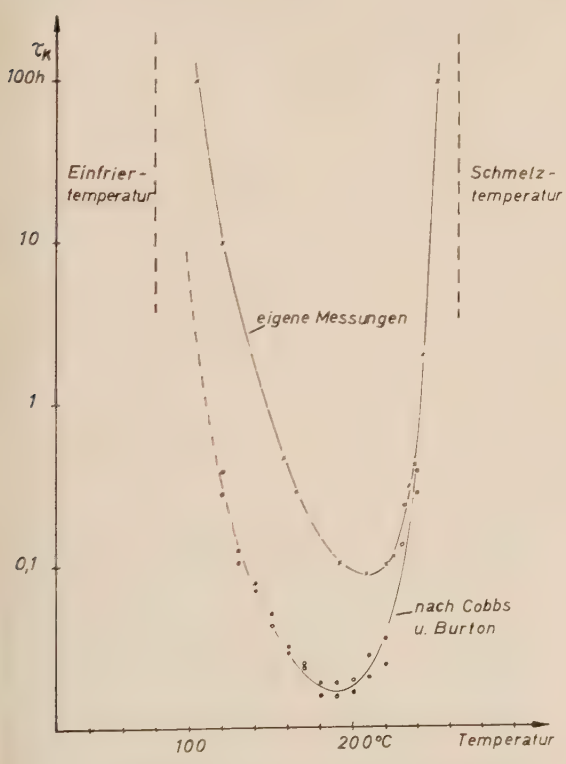


Abb. 7. Abhängigkeit der Kristallisationszeitkonstante τ_k von der Temperatur

der Dielektrizitätskonstante wie bei noch niedrigeren Temperaturen auch des tan δ. Die verschiedenen Kurven stellen Ergebnisse von Material mit verschiedenen Kristallinitätseigenschaften, das heißt von verschieden lange (12, 36, 38, 60 Std.) getempertem Material, dar. Mit steigender Temperzeit verschiebt sich das Verlustfaktorhauptmaximum nach höheren Temperaturen und nimmt in seiner Höhe ab[4]). Eine entsprechende Abnahme findet man bei der Dielektrizitätskonstante. Die Verschiebung des Maximums kann durch eine Verspannung der Ketten in den amorphen Bereichen hervorgerufen werden. Eine Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Kristallinität hat jedoch dieselbe Wirkung.

Deutlich läßt sich auch die Verschiebung des Schmelzbereiches mit steigender Kristallinität nach höheren Temperaturen in Abb. 6 erkennen.

Ein weiteres interessantes Ergebnis ist folgendes: Während der starken zeitlichen Änderung der DK auf der Kristallisationsisotherme bei 220° C[5]) durchläuft die Verlustfaktorkurve ein kleines Maximum (Abb. 6, tan δ-Maximum bei 220° C), das man beim Aufschmelzen nicht findet. Wie man Verlustfaktormaxima über der Temperatur und der Frequenz feststellen kann, kann man sie also auch bei Änderung des Kristallinitätsgrades feststellen. Man muß diesen Effekt wohl im Zusammenhang mit den von *F. H. Müller* und *F. Krum* (1) gefundenen temporären Verlustfaktormaxima beim schnellen Aufheizen von Hostaflon deuten.

7. Zeitlicher Verlauf der Kristallisation

Man kann den bei konstanten Temperaturen gemessenen zeitlichen Verlauf der Dielektrizitätskonstanten oder des tan δ durch Funktionen

$$f(t) = f(\infty) + \{f(0) - f(\infty)\}\, e^{-t/\tau_k} \qquad [5]$$

annähern. Für die Kristallisationszeitkonstante τ_k erhält man dann den in Abb. 7 dargestellten Verlauf. Die Kristallisationszeitkonstante τ_k ist als ein Maß für den Zeitbedarf anzusehen, der für das Erreichen eines gewissen kristallinen Endzustandes notwendig ist. *Cobbs* und *Burton* (7) haben Halbwertszeiten für die zeitliche Änderung der Infrarotabsorption während der Kristallisation angegeben. Die hieraus berechneten τ_k-Werte sind in Abb. 7 zum Vergleich eingetragen. Es ergibt sich qualitative Übereinstimmung, insbesondere ist die Kurve nicht symmetrisch. Das Minimum der Kristallisationszeitkonstante zwischen Schmelztemperatur und Einfriertemperatur, oberhalb dessen die Lebensdauer der Keime, unterhalb dessen die Beweglichkeit in der Schmelze klein ist, befindet sich nach unseren Messungen bei 210° C, nach den Messungen von *Cobbs* und *Burton* bei 190° C.

Der Beschreibung des Zeitverlaufes der dielektrischen Größen durch Funktionen [5] entspricht eine Beschreibung der Kristallisation durch eine lineare Differentialglei-

[4]) Ähnliche Ergebnisse fanden *G. P. Michailow* und *B. I. Sazhin* (6).

[5]) Wahrscheinlich auch bei anderen Temperaturen nachweisbar.

chung (1)

$$\dot{x} = -k_T \{x - x_T(\infty)\} \qquad [6]$$

für den Kristallisationsgrad x, dessen Zeitabhängigkeit durch die Zeitabhängigkeit $T(t)$ der Temperatur bestimmt wird.

Hierbei bedeutet

$x_T(\infty)$ Gleichgewichtskristallisationsgrad, also $x(t)$ für $t \to \infty$ bei der Temperatur T

k_T Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante.

Die Lösung der Gl. [6] läßt sich angeben

$$x(t) = x(0)\, e^{\int_0^t k_T dt''} + e^{-\int_0^t k_T dt''} \int_0^t k_T\, e^{\int_0^{t'} k_T dt''} x_T(\infty)\, dt' \,. \qquad [7]$$

Für T = const. ergibt sich hieraus der Zeitverlauf der isothermen Kristallisation

$$x = x(\infty) + [x(0) - x(\infty)]\, e^{-kt} \,. \qquad [8]$$

Aus den Meßergebnissen folgt für $x_T(\infty)$ ein steiler Anstieg mit T am Schmelzpunkt; man kann den Schmelzpunkt als die Stelle des steilsten Anstiegs definieren. Für die Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante $k_T = 1/\tau_k$ folgt ein Maximum zwischen Schmelztemperatur und Einfriertemperatur bei 200°C. Oberhalb der Schmelztemperatur wird k_T wieder sehr groß, da sich in der Schmelze das Gleichgewicht sehr schnell einstellt.

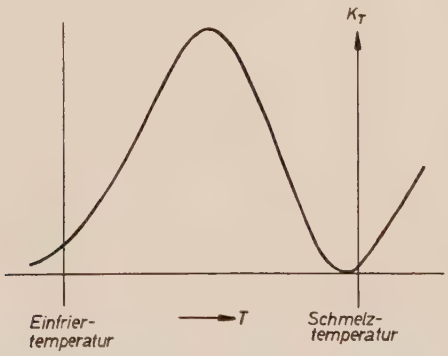


Abb. 8. Verlauf der Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante k_T mit der Temperatur

Man hat also für k_T ein Maximum und ein Minimum zwischen Schmelztemperatur und Einfriertemperatur. In Abb. 8 ist der qualitative Verlauf von k_T veranschaulicht. Dieser Verlauf von k_T und $x_T(\infty)$ mit der Temperatur ruft die starken Hystereseerscheinungen unterhalb des Schmelzpunktes hervor, während die Annahme (1) eines linearen Anstiegs der Kristallisationszeitkonstante und eines linearen Abfalls des Gleichgewichtskristallisationsgrades zwischen Einfriertemperatur und Schmelztemperatur diese Hystereseerscheinungen nicht liefern würde.

Zusammenfassung

Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor von Polyäthylenterephthalat wurden im Temperaturgebiet 20° ... 320° C bestimmt. Es zeigte sich, daß sich der Verlustfaktor der Substanz durch längeres Tempern oberhalb des Schmelzpunktes erhöht. Dies läßt die Deutung zu, daß infolge thermischen Abbaus neue OH-Gruppen entstehen. – Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens durch Messung der Änderung der dielektrischen Daten führten zu einem Zusammenhang zwischen der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Temperatur, der mit dem aus Ultrarotmessungen bekannten Verlauf übereinstimmt. – Es wird eine phänomenologische Beschreibung des zeitlichen Verlaufes der Kristallisation vorgeschlagen.

Schrifttum

1) *Krum, F.* u. *F. H. Müller,* Kolloid-Z. **164**, 81 (1959).
2) *Müller, F. H.* u. *Chr. Schmelzer,* Erg. exakt. Naturwiss. **25**, 359 (1951).
3) *Reddish, W.,* Trans. Far. Soc. **46**, 459 (1950).
4) *Huff, K.* u. *F. H. Müller,* Kolloid-Z. **153**, 5 (1957).
5) *Marshall, I.* u. *A. Todd,* Trans. Far. Soc. **49**, 67 (1953).
6) *Michailow, G. D.* u. *B. I. Sazhin,* Makromol. Verb. **1**, 29 (1959).
7) *Cobbs, W. H.* u. *R. L. Burton,* J. Polymer Sci. **10**, 275 (1953).
8) *Sillars,* Proc. Roy. Soc. A **169**, 66 (1939).

Aus dem Physikalischen Labor der Farbenfabriken Bayer AG., Uerdingen

Zur Ausbildung morphologischer Strukturen am Polykohlensäureester des 4,4′-Dioxydiphenyl-2,2-Propans (Polycarbonat) (1, 2, 3)

Von G. Kämpf

Mit 10 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 8. Juni 1960)

1. Einleitung

Die Ausbildung morphologischer Strukturen wird bei direktem Abkühlen von kristallisierenden, synthetischen Hochpolymeren aus der Schmelze bzw. beim Auskristallisieren aus stark verdünnten Lösungen durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels beobachtet.

Derartige morphologische Strukturen sind bekannt als Elementarstrukturen (Lamellen, z. T. in Form von wohlausgebildeten Kristal-

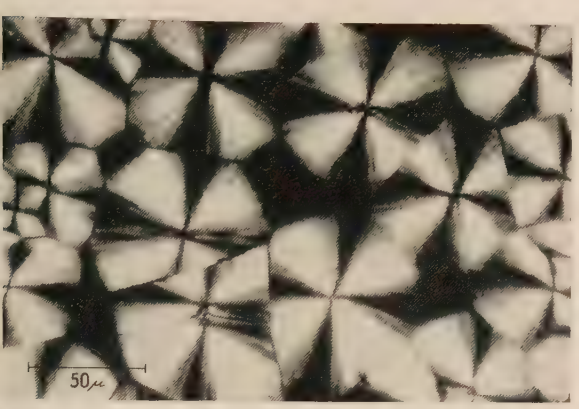


Abb. 1. Polycarbonat, Lösungsfilm, Aufnahme im polarisierten Licht

len mit ebenen Begrenzungsflächen, Beispiel Polyäthylen, sowie als Fibrillen, Beispiel Polyamid) oder als Überstruktur (Sphärolithe, Beispiel „Terylen", Polyamid, Polyäthylen u. a.). Auch am Polycarbonat konnten beim Auskristallisieren aus stark verdünnten Lösungen Sphärolithstrukturen lichtmikroskopisch beobachtet werden (Abb. 1).

Vereinzelt wurde das Auftreten morphologischer Formen in hochpolymerem Material auch beim Tempern aus dem Glaszustand oberhalb der Einfriertemperatur beobachtet („Terylen", Polyurethan). Es bestand Interesse, Untersuchungen über die Bildung morphologischer Strukturen bei der Temperung aus dem Glaszustand auch auf Polycarbonat auszudehnen.

2. Experimentelles

Untersuchungsmaterial: Zur Untersuchung gelangten ca. 100 μ starke Folien aus Polycarbonat. Die Folien waren entweder durch Extrudieren aus dem Schmelzfluß hergestellt (Mol-Gew. ca. 33.000) oder aus Lösung in Methylenchlorid gegossen (Mol.-Gew. ca. 35.000).

Hinsichtlich der Ausbildung morphologischer Strukturen bei der Temperung konnten zwischen den beiden Folienarten keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden. Die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich sämtlich auf aus Lösung gegossene Folien.

Die Temperung erfolgte in speziellen, evakuierbaren Glasgefäßen im Trockenschrank. Bei Vorbehandlungstemperaturen über 150° C wurden die Glasgefäße mit trockenem Stickstoff beschickt. Die Folien waren auf Glasobjektträgern mit Klammern befestigt. Zur elektronenoptischen Untersuchung gelangte die von der Glasunterlage abgewandte Seite der Folien.

Untersuchungsmethode: Die Beobachtung morphologischer Strukturen erfolgt vorzugsweise mit dem Elektronenmikroskop.

Abb. 2. Polycarbonatfolie, ungetempert

Abb. 3. Polycarbonatfolie, getempert 130° C, 16 h

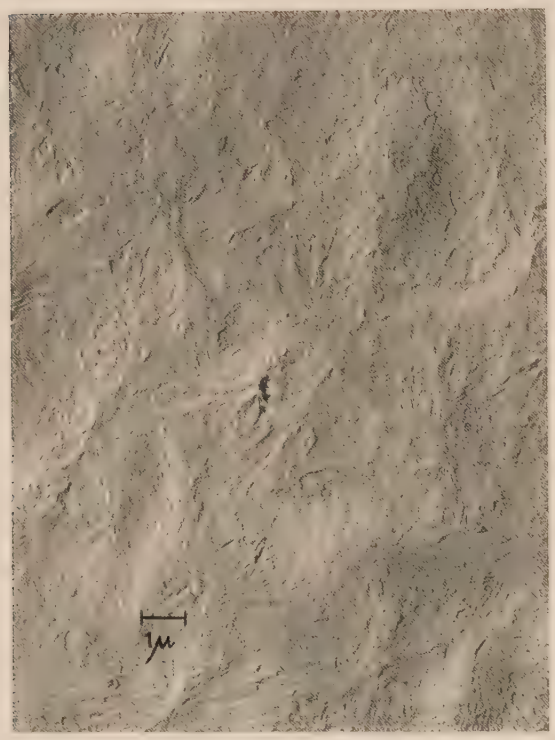


Abb. 4. Polycarbonatfolie, getempert 190° C, 8 Tage (unter N_2)

Abb. 5. Polycarbonatfolie, getempert 190° C, 8 Tage (unter N_2)

Da nur dünnste Filme aus hochpolymerem Material von Elektronen durchstrahlt werden können, muß von der Oberfläche dicker, undurchstrahlbarer Folien ein hochauflösender Abdruckfilm angefertigt werden. Dazu wird allgemein folgendes Abdruckverfahren benutzt:

Auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe wird im Hochvakuum ein ca. 100 bis 300 Å dicker Kohlefilm nach *Bradley* aufgedampft. Zur Kontrasterhöhung wird zusätzlich mit Edelmetall (Au/Pd bzw. Pt/Pd) unter einem kleinen Winkel (25°) beschattet. Nach der Bedampfung wird die Substanz chemisch abbzw. aufgelöst; der zurückbleibende edelmetallverstärkte Kohlefilm wird mehrere Male gewaschen und im Elektronenmikroskop der Beobachtung zugeführt.

Dieses Verfahren führt bei der Untersuchung von Polycarbonat *nicht* zum Ziel, da die dem Lösungsprozeß vorgeschaltete starke Quellung des Polycarbonats zu einer Zerstörung der aufgedampften Abdruckhaut führt. Die Entstehung von inneren Spannungen und damit die beobachtete mechanische Beanspruchung bzw. Zerstörung der Abdruckhaut kann umgangen werden, wenn das Polycarbonat nicht wie üblich aufgelöst, sondern direkt *abgebaut* wird. Als Abbaumittel hat sich Diäthylamin mit geringen zugesetzten Mengen Äthylalkohol bewährt. Es gelang nach diesem Verfahren, Oberflächenabdrücke in guter Qualität zu erhalten.

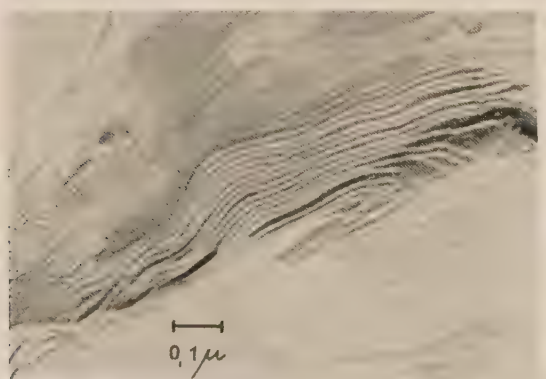


Abb. 5a. Polycarbonatfolie, getempert 190° C, 8 Tage (unter N_2), Ausschnittvergrößerung

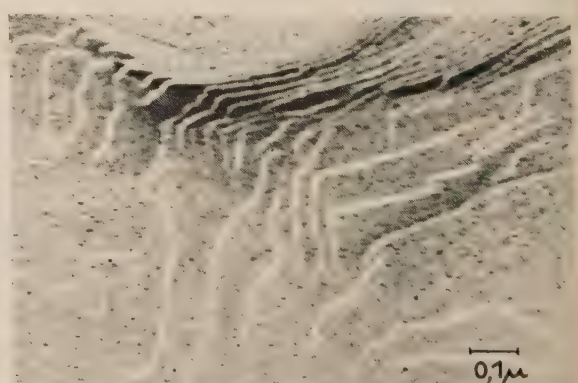


Abb. 5b. Polycarbonat, aus der Schmelze gewonnen, Ausschnittvergrößerung

Abb. 6. Polycarbonatfolie, getempert 190° C, 8 Tage (unter N_2), Folie nur teilweise abgebaut

Abb. 7. Polycarbonatfolie, getempert 190° C, 8 Tage (unter N_2), Folie nur teilweise abgebaut

Abb. 8. Poylcarbonatfolie, getempert 190° C, 8 Tage (unter N_2)

Abb. 9. Polycarbonatfolie, getempert 190° C, 8 Tage (unter N_2)

Der Einsatz von Abbaumitteln bei der Herstellung von Oberflächenabdrücken ist nicht auf Polycarbonat beschränkt. Auch bei der Untersuchung anderer, stark quellender Stoffe wird der Einsatz von speziell für das betreffende Präparat ausgewählten Abbaumitteln vorteilhaft sein.

3. Ergebnisse

Abb. 2 gibt die Oberfläche einer ungetemperten Polycarbonatfolie wieder. Die erkennbaren Strukturen der Oberfläche sind durch den Herstellungsprozeß bedingt:

Direkt nach der Herstellung wird die noch plastische Folie auf eine Metallunterlage aufgelegt; dabei nimmt die Folie als „Abdruckmatrize" die Oberflächenstruktur der Unterlage an.

Tempert man diese Folie bei 130° C über 16 Stunden an Luft, so verschwinden die in Abb. 2 erkennbaren Oberflächenstrukturen (Abb. 3). Das bedeutet, daß bereits *unterhalb* der Einfriertemperatur (ET. ca. 149° C) nach längerer Temperungszeit eine gewisse Beweglichkeit der Moleküle mindestens an der Oberfläche unter dem Einfluß der Oberflächenspannung vorhanden sein muß, die zu einem gewissen mikroskopischen Fließen und damit zu der beobachteten homogenen Ausbildung der Oberfläche führt. Die makroskopische Formstabilität der Prüfkörper wird von dieser Beobachtung nicht berührt (4).

Tempert man die Folie *oberhalb* der Einfriertemperatur (unter trockenem Stickstoff; Temperungszeit jeweils 8 Tage), so werden bei 180° C die ersten Anzeichen einer Sphärolithausbildung an der Oberfläche erkennbar. Nach einer 8-tägigen Temperung bei 190° C ist die sphärolithische Struktur der Oberfläche voll ausgebildet. Abb. 4 zeigt eine Übersichtsaufnahme; Abb. 5 zeigt einen einzelnen Sphärolithen bei hoher elektronenoptischer Vergrößerung; gut erkennbar sind fibrillenartige Gebilde, die sich bei stärkerer Vergrößerung als Kanten von Lamellen erweisen (Abb. 5a).

Die als Fibrillen angesprochenen Strukturelemente sind demnach zumindest zum Teil aus dicht gepackten, auf ihrer Kante stehenden Bündeln regulärer Lamellen aufgebaut. Das „Umklappen" der Lamellenbündel zeigt sehr anschaulich Abb. 5b (Ausschnittvergrößerung; Aufnahme an aus der Schmelze gewonnenem Präparat).

Besonders deutlich ist die Ausbildung von Sphärolithen zu erkennen, wenn bei der Präparation der mit Diäthylamin durchgeführte Abbauprozeß *vorzeitig* unterbrochen wird. In diesem Falle ist die Kohlenstoffabdruckhaut noch von nicht abgebauten kristallinen Teilen der Folie bedeckt. Diese Teile heben sich in der elektronenoptischen Aufnahme durch ihre starke Absorption kontrastreich gegen die reine Kohlenstoffunterlage ab. Abb. 6 zeigt eine Übersichtsaufnahme. Abb. 7 gibt einen einzelnen Sphärolithen bei hoher elektronenoptischer Vergrößerung wieder. Die „kristallinen" Anteile des Sphärolithen sind noch nicht abgebaut, während die „amorphen" Anteile bereits bis zur Kohlenstoffunterlage abgebaut sind.

In einzelnen Fällen konnte bei speziellen Proben an Stelle der regelmäßigen Sphärolithbildung die Ausbildung lamellenartiger Struktureinheiten an der Oberfläche beobachtet werden. Abb. 8 gibt eine Übersichtsaufnahme, Abb. 9 eine Ausschnittvergrößerung einer derartigen Probenoberfläche wieder. Die einzelnen Lamellen sind pyramidenförmig geschichtet; sie besitzen zum Teil regelmäßige Begrenzungsflächen, was auf einen Einkristallcharakter der Einzellamellen schließen läßt.

Abb. 10. Modell der gefalteten Polycarbonatkette

Die entsprechenden Elektronenbeugungsaufnahmen an durchstrahlbaren, getemperten Filmen stehen noch aus. Vergleicht man aber die am Polycarbonat beobachteten Strukturen mit den entsprechenden Strukturen, wie sie beispielsweise am Polyäthylen gefunden worden sind (5), so kann vermutet werden, daß auch am Polycarbonat eine Orientierung der Molekülachsen senkrecht zur Unterlage stattfindet. Die Faltungshöhe der Lamellen kann aus elektronenoptischen Aufnahmen zu etwa 60 ± 10 Å abgemessen werden. Dies entspricht, nimmt man das Strukturmodell des Polycarbonats (6) zu Hilfe, etwa der dreifachen Länge der Elementarzelle in Richtung der *c*-Achse. Die einzelne Polycarbonatkette (mittleres Molekulargewicht ca. 35.000) muß also viele Male

gefaltet sein. Ein aus Atomkalotten aufgebautes Modell einer gefalteten Polycarbonatkette zeigt anschaulich, daß eine Faltung der relativ steifen und sperrigen Polycarbonatmolekel ohne sterische Behinderung möglich ist (Abb. 10).

Weitere Untersuchungen (Elektronenbeugung, Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkelstreuung) sind im Gange; die Ergebnisse werden zu gegebener Zeit mitgeteilt.

Für wertvolle Diskussionen sei Herrn Prof. Dr. *H. A. Stuart*, Mainz, Herrn Dr. *H. Schnell* und Herrn Dr. *J. Martens* auch an dieser Stelle gedankt.

Zusammenfassung

An einem Polycarbonat auf Basis von 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-propan (Bisphenol A) der Firma Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, wurde die Ausbildung morphologischer Strukturen bei der Temperung aus dem Glaszustand untersucht. Nach einem speziell entwickelten Abdruckverfahren konnten elektronenmikroskopische Oberflächenabdrücke von unbehandelten sowie getemperten Folien erhalten werden. Die an den unbehandelten Proben erkennbaren Oberflächenrauhigkeiten verschwinden nach Temperung über 16 Stunden bei 130° C. Bei Temperung oberhalb der Einfriertemperatur (149° C) können bei ca. 180° C die ersten Ansätze einer Sphärolithbildung erkannt werden. Die völlige Ausbildung morphologischer Strukturen an der Oberfläche ist erreicht, wenn die Proben bei 190° C ca. 8 Tage unter trockenem Stickstoff getempert werden. Sehr deutlich sind morphologische Strukturen in Form von Fibrillen, Lamellen und Sphärolithen zu erkennen. Die Stufenhöhe der Faltung in den Lamellen kann aus den elektronenoptischen Aufnahmen zu ca. 60 ± 10 Å ausgemessen werden. Dies entspricht etwa der dreifachen Länge der Elementarzelle in Richtung der *c*-Achse. Die Faltung des relativ sperrigen Polycarbonatmoleküls kann mit Hilfe eines aus Atomkalotten aufgebauten Modells anschaulich gezeigt werden.

Schrifttum

1) *Schnell, H.*, Angew. Chem. **68**, 633 (1956). Ind. Engng. Chem. **51**, 157 (1959).

2) *Schnell, H.*, Vortrag anläßlich der Conference on Polymeric Progress (London 1960).

3) *Schnell, H., L. Bottenbruch* u. *H. Krimm*, DBP 971790 (1953); DBP 772627 (1953).

4) *Hechelkammer, W.* u. *G. Peilstöcker*, Kunststoffe **49**, 3 (1959).

5) *Eppe, R., E. W. Fischer* u. *H. A. Stuart*, J. Polymer Sci. **34**, 721 (1959). *Fischer, E. W.*, Z. Naturforschg. **12a**, 753 (1957). *Stuart, H. A.*, 3. Marburger Diskussionstagung, Sonderband Kolloid-Z. **165**, 3 (1959). *Keller, A.*, 3. Marburger Diskussionstagung, Sonderband Kolloid-Z. **165**, 15 (1959).

6) *Prietzschk*, Kolloid-Z. **156**, 8 (1958).

Aus dem Agrikulturchemischen und bodenkundlichen Institut der Universität Göttingen

Untersuchungen über den oxydativen Abbau einer synthetischen Huminsäure in Gegenwart von amorpher Kieselsäure und Quarz

Von F. Scheffer und W. Kroll

Mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 4. Februar 1960)

Bei Untersuchungen über den Einfluß von Oxydationsprodukten der Glukose und Glukose-Huminsäuren auf das Wachstum von Haferkeimlingen (25, 26) wurde die Beobachtung gemacht, daß die Anwesenheit von Kieselsäure die Oxydation der genannten Stoffe mittels H_2O_2 in schwacher Konzentration z. T. außerordentlich beschleunigt. An Hand theoretischer Überlegungen sowie durch Untersuchungen über den oxydativen Abbau einer im alkalischen bzw. ammoniakalischen Milieu hergestellten Huminsäure in Gegenwart verschiedener Kieselsäure-Präparate (17) versuchten wir ein Bild über diesen Reaktionsmechanismus zu gewinnen. Die Untersuchung der Oxydationsprodukte der Huminsäure lieferte außerdem einen Beitrag zur Huminsäurechemie.

Besonders augenfällig war der katalytische Einfluß von Quarz auf die Oxydation von Hydrochinon durch Luftsauerstoff zu Huminsäuren. Diese Reaktion verlief durch die Anwesenheit von Quarz entgegen allen bisherigen Erfahrungen im schwach sauren bis neutralen Bereich und außerdem so langsam, daß sich hier die Möglichkeit bietet, die einzelnen Stufen der Huminsäurebildung besser zu verfolgen, als das bisher möglich war (42).

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Arbeiten erschienen, die sich mit der Reaktion zwischen Quarz und organischen Stoffen befassen (6, 14, 22, 31, 33, 36 39). Die meisten dieser Arbeiten wurden im Rahmen der Silikoseforschung betrieben. Außerdem werden seit einiger Zeit, z. B. von *Deuel* und Mitarb., Versuche unternommen, mit Tonmineralen organische Derivate, insbesondere Phenylderivate, darzustellen (4, 5, 9, 10). (Weitere Literatur über ähnliche Versuche bei 10).

Im Zusammenhang mit der Erforschung der Ursache der Silikose ist man entgegen früherer Auffassung jetzt der Meinung, daß es sich bei dieser Erkrankung um Grenzflächen-Reaktionen zwischen den Quarzstaubteilchen und den Oberflächen der Lungenbläschen handeln muß. Auch die Huminsäureauf- und -abbaureaktionen – sowie die meisten der in der Literatur beschriebenen Reaktionen dieser Art – sind zweifellos im

Sinne von Oberflächenreaktionen zu deuten, die in das Gebiet der heterogenen Katalyse zu stellen sind.

Für die Deutung dieser Reaktionen erscheint es uns erforderlich, auf die chemisch-physikalischen Grundlagen von Oberflächenreaktionen einzugehen, wie sie sich an Quarz- bzw. Kieselsäure-Oberflächen abspielen, da solche Oberflächenreaktionen zwischen der organischen Substanz des Bodens und seinem mineralischen Anteil sicher in weit größerem Maße stattfinden, als das bisher angenommen wurde, und somit auch bei bodenkundlichen Betrachtungen nicht außer acht gelassen werden dürfen. Über die Reaktion zwischen Eisenhydroxyden und Huminstoffen wurde bereits kürzlich berichtet (24). Mit dem Fragenkomplex der Kieselsäure-Oberflächenreaktion beschäftigen sich einige Arbeiten von *Weyl* und Mitarb. (36, 37, 38, 39) sowie auch von *Stöber* (33, 34).

Die wesentliche Ursache für die sich an Oberflächen abspielenden chemischen Prozesse kann nach *Weyl* darin gesehen werden, daß die den Kristall in seinem Inneren aufbauenden Gesetzmäßigkeiten an der Oberfläche zur Bildung elektrischer Doppelschichten führen, da die Ausbildung symmetrischer elektrischer Felder an der Oberfläche nicht mehr gewährleistet ist. Im SiO_2-Verband der Kieselsäure bildet die Grundlage des Kristallaufbaus die Koordinationszahl 4 des Siliciums gegenüber Sauerstoff, was zur Bildung der bekannten $SiO_{4/2}$-Tetraeder führt. Im Kristallverband schirmen die Elektronenwolken des Sauerstoffs nach allen Seiten hin das elektrische Feld der Si^{4+}-Rümpfe genügend ab, so daß nach außen hin elektrische Neutralität gewahrt bleibt. Bei der Orthokieselsäure H_4SiO_4 beträgt die Koordinationszahl des Siliciums gegen Sauerstoff 6 (15, S. 37 ff.). Das beruht darauf, daß die Elektronenhülle des Sauerstoffatoms, das mit einem Proton verbunden ist, beträchtlich an Polarisierbarkeit verliert, wodurch 4 OH-Gruppen nicht mehr in der Lage sind, den Si^{4+}-Rumpf abzuschirmen. Der hohe Energiegehalt des $Si(OH)_6$-Oktaeders aber führt zur Kondensation von H_2O unter Bildung von Si – O – Si-Brücken, und die Orthokieselsäure polymerisiert rasch zu höhermolekularer Polykieselsäure, wobei sich der Energieinhalt unter Bildung von $SiO_{4/2}$-Tetraedern verringert.

Diese Möglichkeit der Polymerisation ist nun an der Oberfläche größerer Kieselsäure-Aggregate nicht mehr gegeben. Die Kieselsäureoberfläche ist deshalb nicht mehr elektrisch neutral, sondern die positive Ladung des gegenüber dem großen OH-Ion außerordentlich gering polarisierbaren Si^{4+}-Rumpfes bewirkt die Bildung eines Dipols, dessen elektrophiler Charakter nach außen hin wirksam wird.

Die Bindungskräfte zwischen den Atomen lassen sich auf Grund wellenmechanischer Berechnungen abschätzen. Sie sind zwischen den meisten Atomen als intermediär zwischen den zwei extremen Bindungstypen, der Ionenbindung und der Atombindung, zu betrachten. Es handelt sich dabei um polare Atombindungen, die je nach der Elektronenaffinität des Bindungspartners verschieden starke Dipole bilden bzw. verschieden stark polarisiert sind (30, S. 20). Aus dem Teil der in der Bindungsenergie enthaltenen Resonanzenergie, welcher durch den ionaren Bindungsanteil bedingt ist, läßt sich nach *Pauling* (21, S. 34 ff.) der prozentuale Anteil der Ionen-Bindungsenergie an der gesamten Bindungsenergie angenähert berechnen. In der Si—O-Bindung beträgt die Bindungsenergie 89.3 kcal/Mol und die Bindung hat ca. 50% ionaren Charakter. In der OH-Bindung beträgt die Bindungsenergie 110,2 kcal/Mol mit ca. 39% ionarem Anteil[1]). Aus dem höheren ionaren Anteil der Si—O-Bindung läßt sich die Elektronenaffinität der Kieselsäureoberfläche ableiten.

Nach *Weyl* (38, S. 82) bieten jedoch die gegenseitigen Polarisations- und Deformationseffekte, welche die Ionen aufeinander ausüben, eine bessere Erklärung für die Eigenschaften einer Bindung, die intermediär zwischen den zwei Bindungstypen steht. Diese gegenseitigen Polarisations- und Deformationseffekte lassen sich nach den *Fajans*schen Regeln abschätzen (38, S. 16 ff.). Die Polarisierbarkeit nimmt danach in folgender Reihe ab:

$$O^{2-} > F^- > Ne > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$$

Außerdem besteht folgende Reihenfolge der Abnahme der Polarisierbarkeit in Abhängigkeit vom Protonengehalt beim Sauerstoffatom:

$$O^{2-} > OH^- > H_2O > H_3O^+ .$$

Aus der ersten Reihe ist ersichtlich, daß sich die beiden Partner im Kieselsäuregitter bezüglich ihrer Polarisierbarkeit diametral gegenüberstehen. Aus der zweiten Reihe geht hervor, daß das OH-Ion geringer polarisierbar ist als das O^{2-}-Ion. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen wird das obengenannte Umspringen der Koordinationszahl von 4 beim $(SiO_{4/2})_n$ auf 6 bei $Si(OH)_4$ verständlich, da mit Abnahme der Polarisierbarkeit der Koordinationspartner des Si^{4+}-Atoms nur eine Erhöhung der Koordinationszahl zur Abschirmung des elektrischen Feldes des Si^{4+}-Atoms führen kann.

Der Nachweis von chemisch an die oberflächenständigen Si-Atome gebundenen OH-Gruppen wurde lange Zeit ohne Erfolg versucht, da man immer von der Annahme ausgegangen war, daß in Silikagelen stöchiometrisch gebundene OH-Gruppen vorhanden sein müßten. Auch die Veresterungsversuche *Kohlschütters* (16) von Silikagel mit Trimethyl-Chlorsilan oder von *Schwarz* (28) mit Diazomethan lieferten keinen eindeutigen Beweis für die Existenz von Si – OH-Grup-

[1]) Die angegebenen Werte entstammen aus Berechnungen der Elektronenaffinitäten nach *Pauling* (21, S. 58) und stellen angenäherte Werte dar.

pen, da Nebenreaktionen bei solchen Veresterungen nur sehr schwer auszuschalten sind. Neuerdings konnten jedoch mehrfach (22, 1, 19) auf IR-spektrographischem Wege nicht stöchiometrisch gebundene OH-Gruppen im Silikagel eindeutig nachgewiesen werden.

Somit kommt es bei allen Kieselsäureoberflächen, einerlei, ob es sich um Kristalloberflächen oder um solche amorpher Kieselsäure handelt, zur Ausbildung von elektrischen Doppelschichten, die elektrophilen Charakter haben. Das bedeutet, daß von allen Stoffen mit Elektronendonor-Gruppen, wie z. B. Äther, Sauerstoff, Amide, Stickstoff von SiO_2-Oberflächen besonders leicht adsorbiert werden (15, S. 251).

Chemische Reaktionen, die sich an Kieselsäureoberflächen abspielen, gehören in das Gebiet der heterogenen Katalyse, bei der der reaktionseinleitende Vorgang die Adsorption ist (2, S. 213). Nach *Taylor* (zitiert nach 13) besteht aber kein tieferer phänomenologischer Unterschied zwischen Adsorptionsprozessen und Reaktionen an Phasengrenzen.

Die Untergliederung der Adsorptionsprozesse in solche, bei denen – wenn auch nur vorübergehend – chemische Hauptvalenzbindungen zwischen Sorbens und Adsorbend betätigt werden, und solche, die durch polare Kräfte (*van der Waals*sche Kräfte) verursacht werden, ist nur eine quantitative Frage, da zwischen beiden Bindungstypen auf Grund quantenmechanischer Deutung alle Übergänge als prinzipiell möglich angesehen werden können (2, S. 217).

Für die heterogene Katalyse steht heute allgemein fest, daß der Adsorbend an den „aktiven Stellen" (35) mit Hauptvalenzkräften gebunden wird, wobei durch den elektrophilen Charakter der Kieselsäureoberfläche eine weitgehende Veränderung des Ladungsaufbaus und des Bindungszustandes innerhalb des Adsorbenden eintritt. Doch sind die *van der Waals*schen Kräfte auch mittelbar an diesen Reaktionen beteiligt, denn sie liefern den Nachschub an Teilchen für die Reaktion an den aktiven Zentren. Die Teilchen, die zunächst mit *van der Waals*schen Kräften adsorbiert werden, bringen während ihrer Verweilzeit an der Oberfläche die Aktivierungswärme auf, die zur aktivierten Adsorption notwendig ist und die sonst von außen zugeführt werden müßte (11). Soll eine chemische Reaktion eintreten, ist dann darüberhinaus notwendig, daß im Augenblicke der Elektronenumgruppierung im aktiven Übergangszustand die Atomschwerpunkte eine räumliche Konfiguration eingenommen haben müssen, die den entstehenden Reaktionsprodukten entspricht, d. h., daß die Konfiguration des Übergangszustandes sowohl mit der Gruppierung der Valenzelektronen im Ausgangszustand als auch im Endzusta d verträglich sein muß (Prinzip der geringsten Strukturänderung, 40, 41). Aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß ein Katalysator für die heterogene Katalyse durch seine stoffliche Kennzeichnung keineswegs erschöpfend charakterisiert ist, sondern Grob- und Feinstruktur der Oberfläche, Verteilungsgrad, Ordnungsgrad, Reinheitsgrad und Vorgeschichte sind ganz wesentliche Merkmale seiner Wirkung (27, S. 56, 31).

Oxydativer Huminsäureabbau in Gegenwart von amorphen Kieselsäurepräparaten

Bei unseren Huminsäureabbau-Versuchen verwendeten wir sowohl amorphe Kieselsäure verschiedener Herkunft und Herstellung als auch Quarzkieselsäure.

Für die amorphe Kieselsäure wurden folgende Reaktionsverhältnisse zugrunde gelegt:

a) 500 mg feste Huminsäure wurden in einem 500 ml Kolben mit 300 ml einer 0,5%igen wäßrigen H_2O_2-Lösung und 20 g des betreffenden Kieselsäurepulvers versetzt. Dieses System wurde bis zu 14 Tagen ununterbrochen gerührt.

b) 30 g SiO_2 wurden mit 75 ml einer 0,14%igen wäßrigen kolloiddispersen Huminsäurelösung versetzt, die gleichzeitig 0,5%ig in Bezug auf H_2O_2 war. Dieses System blieb 24 Stunden stehen, dann wurde die SiO_2 von der Lösung getrennt und diese kolorimetriert.

Die Huminsäure wurde nach dem üblichen Verfahren synthetisch durch Oxydation einer alkalischen bzw. ammoniakalischen Hydrochinonlösung von p_H 8 mittels Luftsauerstoff und anschließender Fällung mittels HCl gewonnen.

Die Huminsäurelösung zu b) wurde wie folgt hergestellt: Nimmt man die durch mehrmaliges Umfällen gereinigte Huminsäure in NaOH wieder auf und gibt diese alkalische Huminsäurelösung durch eine Kationenaustauschersäule, deren Austauscher mit H-Ionen belegt ist, so werden die Na-Ionen der Huminsäurelösung gegen H-Ionen eingetauscht, und aus der Säule fließt quantitativ die (kolloiddisperse) Huminsäurelösung ($\sim p_H$ 3). Durch Einengen dieser Lösung oder Salzzugabe fällt die Huminsäure wieder aus.

Als Ausgangsmaterial für die selbsthergestellte amorphe Kieselsäure diente Na-Disilikat $Na_2Si_2O_5$. Daraus wurden zunächst drei Präparate hergestellt:

1. 1 kg gelöst in 10 l H_2O
2. 1 kg gelöst in 5 l H_2O, beide Lösungen anschließend mit konz. HCl ausgefällt.
3. 1 kg gelöst in 10 l H_2O, mit HCl angesäuert und – da das Sol nicht ausfiel – als solches eingetrocknet.

Die nach 1–3 hergestellten Gele wurden in der voluminösen Form, in der sie ausfielen (1, 2), bzw. als trockenes Präparat (3) mit 1:1 verd. HCl mehrfach gewaschen, bis das in den Gelen enthaltene Eisen entfernt war, und dann bis zur Cl-Freiheit ausgewaschen und anschließend bei 40° getrocknet. Aus diesen 3 Präparaten wurden dann durch folgende Behandlung die endgültigen Präparate hergestellt:

Durch 12stündiges Erhitzen im Trockenschrank bzw. Muffelofen:

I	aus 1) bei 100°	V	aus 1) bei 600°
II	„ 1) „ 300°	VI	„ 1) „ 1100°
III	„ 1) „ 400°	VII	„ 2) „ 100°
IV	„ 1) „ 500°	VIII	„ 3) „ 100°

Außerdem wurden folgende Präparate hergestellt bzw. verwandt:

IX aus I mit HCl einmal abgeraucht
X „ I „ „ mehrmals abgeraucht
XI Kieselsäure, feucht der Fa. Riedel (100°)
XII SiO_2 + aqu (Pulver) der Fa. Riedel
XIII SiO_2, wasserfrei der Fa. Riedel
XIV aus IX, mit Diazomethan behandelt.

Die einzelnen Kieselsäurepräparate wurden zunächst nach *Shapiro* und *Kolthoff* (32) auf ihre Sorptionsfähigkeit gegenüber Methylrot aus benzolischer Lösung untersucht. Die Methylrot-Adsorption ist direkt proportional den oberflächenständigen OH-Gruppen der SiO_2 (15, S. 214). Da es hier nur auf einen relativen Vergleich der Präparate untereinander ankam, wurde die absolute Oberfläche nicht berechnet, sondern das sorbierte MR in mg/g SiO_2 in Tabelle 1, Spalte 2 angegeben.

Tabelle 1

1 Präparat Nr.	2 Sorbiert mg MR/1 g SiO_2	3 Humins. in Lsg. n. Tgn.	4 Extinktion 450 mμ	5 mg CO_2 n. 12 Std.
I	15,40	1	0,120	n. best.
II	17,90	1	0,110	n. best.
III	17,80	1	0,165	n. best.
V	14,00	1	0,210	29,0
VI	2,35	2	0.200	14,8
VII	8,50	4	0,450	n. best.
VIII	12,70	1	0,210	17,8
IX	15,2	0,5	0,020	53,6
X	13,6	> 14	0,710	Spur
XI	12,90	0,5	0,030	40,6
XII	13,90	> 14	Huminsäure wird ausgefällt	
XIII	3,00	> 14	0,55	15,4
XIV	12,85	> 14	n. best.	n. best.
Blindwert				
a) Huminsäure in H_2O		> 14	0,70	Spur
b) Huminsäure o. H_2O_2		> 14	0,81	—

In Spalte 3 ist angegeben, nach wieviel Tagen bei dem oben unter a) aufgeführten Kieselsäure-Huminsäure-Verhältnis die Huminsäure, die in fester, wasserlöslicher Form vorlag, vollständig in Lösung gegangen war. In Spalte 4 sind die kolorimetrischen Werte der Reaktion nach b) angegeben. Die bei Beginn der Reaktion dunkelschwarze Huminsäurelösung hellte sich mit zunehmender Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Kieselsäure-Aktivität bei hoher Aktivität stark, bei geringer entsprechend schwächer auf.

Die Lösungen wurden nach 24 Stunden mittels Membranfilter Gruppe 4 von der Kieselsäure getrennt und bei 450 mμ kolorimetriert. Die Wellenlänge wurde willkürlich gewählt, da die Spektren der Huminsäureabbau-Lösungen weder im UV noch im sichtbaren Gebiet Minima zeigten, die sich für kolorimetrische Vergleichsmessungen geeignet hätten. Es handelt sich hierbei um einen Farbvergleich, der nicht als Konzentrationsvergleich gewertet werden kann, wie wir feststellen konnten, da die Aufhellung nicht proportional dem Substanzverlust durch CO_2-Bildung verlief.

Spalte 5 gibt die bei einigen Proben gemessene CO_2-Entwicklung wieder. Außerdem sind für die Spalten 3–5 die Blindwerte für die Huminsäure-Suspensionen ohne Zusatz von Kieselsäure einmal mit, einmal ohne H_2O_2 angegeben. Daraus ist zu entnehmen, daß das H_2O_2 die Huminsäure ohne Kieselsäure nicht nennenswert bei Zimmertemperatur oxydiert. Ein entsprechender Versuch wurde auch nach Versuchsgruppe a) mit fester Huminsäure gemacht. Nach 14 Tagen waren noch 64% der Huminsäure ungelöst und 30% konnten aus der Lösung zurückgewonnen werden, so daß also nur ein Substanzverlust von 6% durch direkte Oxydation eingetreten war. Damit war nachgewiesen, daß die Kieselsäure in entscheidender Weise in den Oxydationsprozeß der Huminsäure eingriff.

Vergleicht man in Tab. 1 zunächst die Sorptionswerte der verschiedenen Kieselsäure-Präparate für Methylrot (MR) untereinander, so ergeben sich beträchtliche Unterschiede. Die Präparate I–VI zeigen mit zunehmender Entwässerungs-Temperatur abnehmende Sorptionskapazität, wobei insbesondere von V nach VI ein starker Abfall zu verzeichnen ist, sich hingegen bis 600° die Kapazität nur gering ändert. Diese Tatsache erklärt sich dadurch, daß die Oberfläche der Kieselsäure beim Erhitzen auf 5–600° zwar teilweise das chemisch gebundene Wasser (nicht stöchiometrisch gebundene OH-Gruppen der Oberfläche) verliert, ohne daß die Oberfläche der Kieselsäure eine nennenswerte Veränderung erfährt (20). Bei Temperaturen über 650° beginnt die Kieselsäure jedoch zu sintern, wodurch die Oberfläche beträchtlich verkleinert wird (15, S. 234). Der geringere Wert bei I gegenüber II wird verursacht durch Anteile an physikalisch gebundenem H_2O, das bei 100° nicht vollständig entfernt wird und die Sorptionskapazität für Methylrot etwas herabsetzt (32). Der Vergleich von I mit VII ergibt, daß die doppelte Konzen-

tration an Silikat bei der Fällung des Kieselsäuregels die halbe Sorptionskapazität bedingt. Die Vernetzung der $SiO_{4/2}$-Tetraeder ist bei höherer Silikatkonzentration also bedeutend stärker. Einmaliges Abrauchen vermindert die Sorptions-Kapazität (SK) kaum (IX), mehrmaliges Abrauchen etwas stärker, jedoch nicht erheblich (X).

Der Vergleich der Spalte 2 mit den Spalten 3–5 zeigt, daß keinerlei Beziehung in der katalytischen Wirksamkeit der Kieselsäure zu den Werten der Sorptionskapazität für MR besteht. Besonders auffällig wird diese Tatsache bei Präparat VI. Zwar geht die Huminsäure erst nach ca. 2 Tagen gegenüber den vorhergehenden Präparaten in Lösung, doch der Extinktionswert entspricht dem von Präp. V. Die sehr stark wirksamen Präparate IX und XI zeichnen sich vor den anderen keineswegs aus, während andererseits die Präp. X und XIII bei entsprechend hoher SK keinerlei Aktivität zeigen.

Auch die mangelnde Übereinstimmung in der CO_2-Entwicklung (Spalte 5) mit den Extinktionswerten ist auffällig. Abb. 1 gibt den Verlauf der CO_2-Entwicklung bei einigen Präparaten wieder: Es ist hier hervorzuheben, daß die aktiven Präparate nach dem Trocknen körnig glasige Struktur hatten, die beim Anfeuchten sehr schnell wieder gelartig aufquollen, selbstverständlich bei weitem nicht in dem Maße wie vor der Trocknung. Die inaktiven Präparate hingegen waren staubige, sehr dicht lagernde Pulver, die in Wasser schnell sedimentierten. Die Struktur der Präparate dürfte danach ein äußeres Kriterium für die Aktivität der Kieselsäure sein.

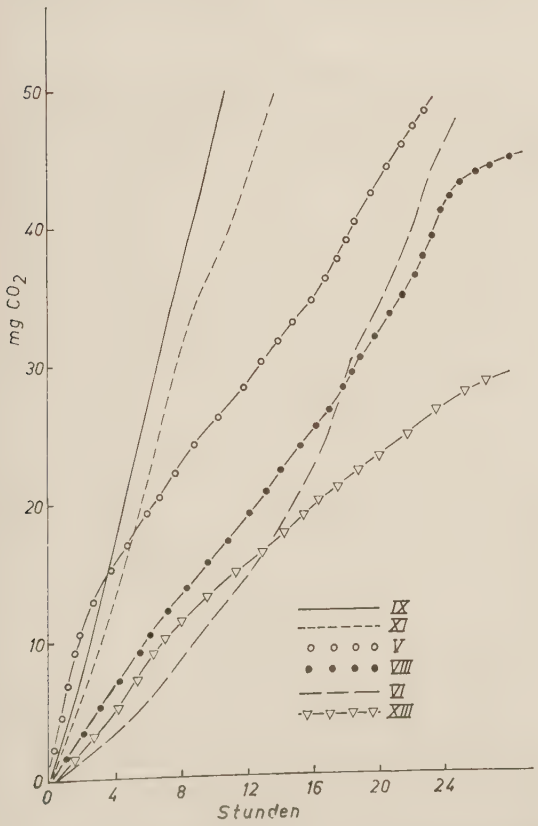


Abb. 1. Die CO_2-Entwicklung beim Huminsäureabbau durch verschiedene Kieselsäurepräparate

Mit einem Teil der Probe IX wurde ein Veresterungsversuch mit Diazomethan gemacht mit dem Ziel, die oberflächenständigen OH-Gruppen zu blockieren.

Saures H reagiert mit Diazomethan unter Bildung von CH_3—O-Gruppen und N_2. Der Wasserstoff der OH-Gruppe der Kieselsäure reagiert allerdings nur sehr schwach sauer. Es ist jedoch schon mehrfach der Versuch gemacht worden, in Silikate über die OH-Gruppen Methylgruppen auf diesem Wege einzuführen (28). Das Diazomethan würde mit der SiO_2 nach folgendem Schema reagieren:

$$Si—OH + CH_2N_2 \rightarrow Si—O—CH_3 + N_2.$$

Schwarz und *Hennicke* (29) bezweifeln jedoch diese Möglichkeit, denn das Diazomethan reagiert sowohl mit

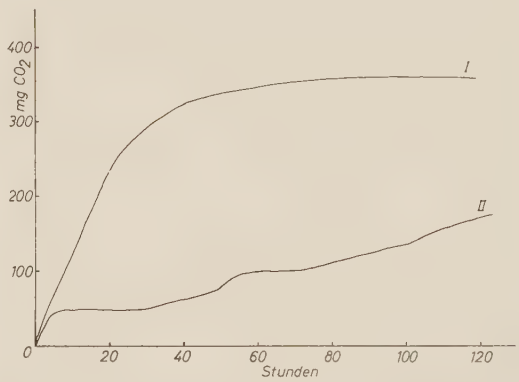


Abb. 2. CO_2-Entwicklung durch Kieselsäurepräparat IX mit (Kurve II) und ohne Diazomethanbehandlung (Kurve I) (Summenkurven)

H_2O unter Bildung von CH_3OH und N_2 als auch an rauhen Oberflächen unter N_2-Entwicklung und Polymethylenbildung $(CH_2)_n$. Beide Nebenreaktionen können bei der Veresterung der Kieselsäure auftreten, so daß schwer zu entscheiden ist, ob eine Veresterung der Kieselsäure tatsächlich erfolgt ist.

Es wurde trotzdem der Versuch gemacht und ein Teil des Präparates IX in ätherische Diazomethanlösung eingetragen. Eine stürmische Gasentwicklung setzt momentan ein. Sie nimmt zwar nach einiger Zeit ab, hört aber nicht auf, auch wenn die Veresterung – falls eine solche vonstatten geht – längst beendet sein müßte. Die Zersetzung des

Diazomethans an der rauhen SiO_2-Oberfläche dürfte die Hauptursache dafür sein. Die Verringerung der SK für MR nimmt nach dieser Behandlung von 15,2 auf 12,8 mg MR/g SiO_2 ab, also nur um ca. 17%. Da aber die MR-Sorption über die OH-Gruppen geht, hat die Veresterung zumindest nur einen Teilerfolg gebracht. Vergleicht man jedoch die katalytische Wirksamkeit der beiden Präparate mit und ohne Diazomethan-Behandlung auf den Huminsäureabbau (Tab. 1. IX und XIV und Abb. 2), dann wird die fast völlige Inaktivierung des SiO_2-Präparates deutlich. Zur Deutung sind zwei Fälle möglich:

1. Es hat eine Veresterung der aktiven OH-Gruppen stattgefunden, die auch für den Katalyseeffekt verantwortlich sind. Die mit der MR-Sorption nach der Veresterung noch bestimmbaren OH-Gruppen sind weder zu verestern nach katalytisch wirksam (wobei sich beides bedingt).

2. Die katalytische Wirksamkeit ist nicht direkt an OH-Gruppen gebunden. Eine Veresterung hat nicht stattgefunden, sondern wird durch Sorption des entstandenen Polymethylens, das auch die katalytische Aktivität herabsetzt, hervorgetäuscht.

Welche von diesen beiden Möglichkeiten in Frage kommt, läßt sich nicht beantworten. Auf jeden Fall wird deutlich, wenn man berücksichtigt, daß auch bei den übrigen Kieselsäurepräparaten keine Beziehung zwischen der Aktivität und der SK festgestellt werden konnte, daß zumindest für die vorliegende Reaktion des Huminsäureabbaus die Bestimmung der gesamten Oberfläche kein Maß für die Aktivität der Kieselsäure liefert. Die Bildungsbedingungen der einzelnen Kieselsäurepräparate und damit im Zusammenhang ihr Vernetzungsgrad und ihre Feinstruktur, also z. B. der Ordnungsgrad, mit dem die einzelnen SiO_2-Tetraeder verknüpft sind, dürften auf den Energieinhalt und damit auf die katalytische Aktivität von wesentlichem Einfluß sein. Diese Faktoren sind aber gerade bei der Kieselsäure außerordentlich schwer kontrollierbar; denn die Reproduzierbarkeit von Präparaten gleicher Aktivität ist nur sehr gering, z. T. überhaupt nicht möglich. Nach *Weyl* (38, S. 32) spricht auch die Tatsache, daß sowohl Metalle als auch Nichtleiter (SiO_2) unterhalb der 100 Å-Grenze ihre typischen Eigenschaften verlieren (SiO_2 und Al_2O_3 werden z. B. Halbleiter bei Filmen unter dieser Grenze), dagegen, die Aktivität von porösen Katalysatoren mittels Oberflächenbestimmung zu erfassen.

Der Huminsäureabbau unter dem Einfluß von Kieselsäure und Luftsauerstoff

Um nachzuprüfen, ob unter dem Einfluß von Luftsauerstoff ein Huminsäureabbau stattfindet, wurden 500 mg Huminsäure mit 20 g SiO_2 (Präp. IX) und 300 ml H_2O zusammengegeben. Gerührt wurde mit einem kräftigen Magnetrührer, der durch einen starken Rührkegel ständig Luftsauerstoff in die Lösung brachte. Die Reaktion fand in einem geschlossenen System statt, in das eine Gasbürette eingeschaltet war. Eine kontinuierliche Volumverminderung zeigte O_2-Verbrauch an. Außerdem entwickelte sich CO_2, das in einem Kreislaufsystem mittels einer Umlaufpumpe durch Einleiten in $Ba(OH)_2$-Lösung bestimmt wurde.

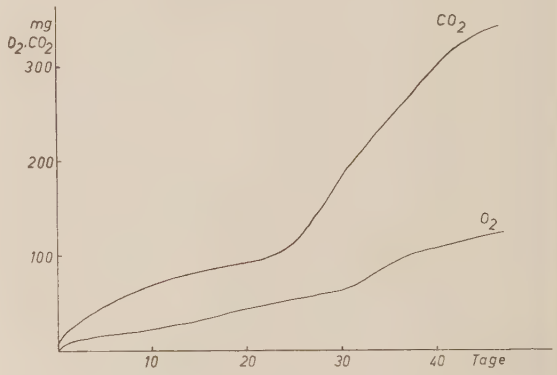
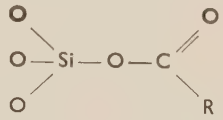


Abb. 3. CO_2-Abgabe und O_2-Aufnahme beim Huminsäureabbau mit Luftsauerstoff (Summenkurven)

Erwartungsgemäß verlief diese Reaktion sehr viel langsamer als die Oxydation mit H_2O_2. Ob es sich dabei um den gleichen Reaktionsmechanismus handelt, ist schwer zu entscheiden. Abb. 3 gibt die im Laufe von 1,5 Monaten gemessenen Werte des O_2-Verbrauchs wieder. Ein Teil der Huminsäure war, wie bei den anderen Reaktionen, in Lösung gegangen. Nach dem Eintrocknen dieser Lösung bei 35° C (nach Abtrennung der Kieselsäure durch Membranfilter) ging die Substanz im Gegensatz zu den Präparaten der H_2O_2-Oxydation mit H_2O nicht wieder in Lösung. Das rührte offenbar durch eine Verbindung mit SiO_2 her, da das trockene Präparat ca. 35% SiO_2-Asche enthielt. Möglicherweise ist es bei dieser Reaktion zu einer Hauptvalenzbindung zwischen dem Huminsäure-Abbauprodukt und der Kieselsäure gekommen. Eine ähnliche Beobachtung machten *Claeys* und *Quinot* (3), die zeigen konnten, daß aus Karbonsäuren in Gegenwart von Quarz CO_2 entwickelt wird. Dabei setzen schwach ionisierte Säuren das CO_2 sofort in Freiheit, während stark ionisierte Säuren nur langsam und unvollständig reagieren. Diese Versuche wurden mit Brenztraubensäure, Asparagin-, Fumar-, Malein, Benzoe-, Paraaminobenzoe- und Sulfosalicylsäure

durchgeführt. Manche unlösliche Säuren – wie Asparaginsäure – lösen sich dabei schnell auf. Die Verfasser glauben, daß die Reaktion neben CO_2 und H_2O einen Komplex folgender Art ergibt:



Es soll sich hier um eine echte kovalente Bindung handeln. Auf Grund der Beobachtungen bei unseren Versuchen müßte ein ähnlicher Reaktionsmechanismus zu erwarten sein.

Huminsäureab- und -aufbaureaktion mit Quarz

Neben der amorphen Kieselsäure wurde auch Quarzsand in zwei verschiedenen Fraktionen zu Abbaureaktionen herangezogen.

300 ml einer 0,5%igen H_2O_2-Lösung, in der 500 mg Huminsäure mittels Austauscher gelöst waren, wurden

a) mit 200 g Feinquarz (⌀ 0,05–0,1 mm)
b) mit 200 g Grobquarz (⌀ 0,5–1,0 mm) gerührt.

Beide Quarzgrößen wurden vor dem Versuch so oft mit konz. heißer HCl behandelt, bis kein Fe mehr herausgelöst wurde und dann Cl frei gewaschen. Die Lösungen mit dem Quarz wurden mit einem Rührmotor mit ca. 2000 U pro min gerührt, um den Quarz mit der Lösung gut zu mischen.

Bei diesem Versuch zeigte sich der überraschende Effekt, daß der grobe Quarz die dunkle Huminsäurelösung nach zwei Tagen zu einer hellgelben Lösung aufhellen ließ (Extinktion = 0,200), während der feine Quarz mit der sehr viel größeren Oberfläche die Huminsäurelösung nach 14 Tagen noch nicht entfärbt hatte (Extinktion = 0,700). Die Erklärung ist jedoch recht einfach. Da die groben Quarzteilchen gegenüber den feinen sich bei schnellem Rühren gegenseitig stark abschleifen und dabei eine feine Quarztrübe bilden, die durch einen Membranfilter (Gruppe 4, Poren-⌀ < 33 mμ) glatt hindurchläuft, entstehen in hohem Maße neue Oberflächen, die die Abbaureaktion der Huminsäure stark beschleunigen. Gerade die neu entstehenden Oberflächen am Quarz sind nach *Weyl* (38, S. 27) vor allem die entscheidenden Stellen, an denen sich katalytische Reaktionen abspielen. So konnte z. B. auch die Huminsäurebildung aus Hydrochinon über Quarz (42), die ohne Rühren einige Monate Zeit beanspruchte, von uns bei schnellem Rühren auf 24 Stunden zusammengedrängt werden. Die beim Brechen von Si – O – Si-Bindungen am Quarz neu entstehenden Oberflächen-Elemente können nach *Weyl* (37) in zwei Typen getrennt werden:

$$2\,Si^{4+}\left(\frac{O^{2-}}{2}\right)_4$$

Strukturelemente im Innern des Quarzes

brechen auf zu

$$Si^{4+}\left(\frac{O^{2-}}{2}\right)_3 \quad \text{und} \quad Si^{4+}\left(\frac{O^{2-}}{2}\right)_3 O^{2-}$$

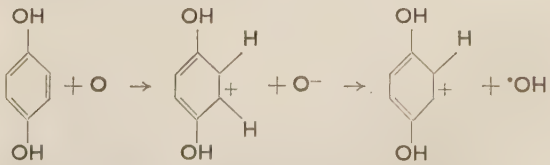
I II

Strukturelemente an der Oberfläche des Quarzes nach dem Bruch.

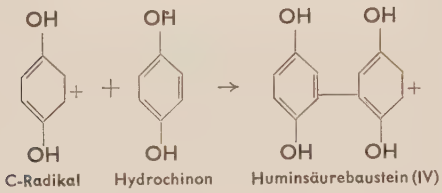
Der erste Typ hat durch die heterolytische Aufspaltung eine überschüssige positive Ladung, der zweite aber bei 4 Sauerstoffatomen 1 Elektron zuviel. Typ I ist stark elektrophil, kann aber zur Stabilisierung das überschüssige Elektron von Typ II nicht aufnehmen, da dann Si^{3+} entstehen müßte, was aber aus energetischen Gründen kaum denkbar ist, da dann das Si-Atom 8 + 1 äußere Elektronen haben müßte. Ist jedoch ein Elektronen-Acceptor vorhanden – z. B. Sauerstoffmoleküle –, so wird über den Typ I ein Elektron auf ein Sauerstoffmolekül übertragen. Dazu wird das O_2-Molekül zunächst an der Oberfläche sorbiert und stark polarisiert, wodurch es in die Lage versetzt wird, ein Elektron aufzunehmen unter Bildung von O_2^-. Dieses ist jedoch sehr instabil und zerfällt unter Bildung von O^- und atomarem Sauerstoff (38, S. 42).

$$O_2 + e \rightarrow O_2^-$$
$$O_2^- \rightarrow O^- + O\,.$$

Der negativ geladene Sauerstoff wird von Typ I zur Stabilisierung angelagert, während atomarer O übrig bleibt. Solch atomarer O ist bereits mehrfach beim Bruch von SiO_2-Kristallen beobachtet worden (12, 18). Weitere Einzelheiten über mögliche Reaktionen dieser Art bei *Weyl* (38). Der atomare O nimmt seinerseits leicht ein Elektron unter Bildung von O^- auf (exothermer Prozeß). Ist bei der Entstehung von neuen SiO_2-Oberflächen z. B. Hydrochinon zugegen, so wäre es denkbar, daß aus dem Hydrochinon (I) ein Elektron unter Bildung von O^- und einem Hydrochinonradikal (II) abgespalten wird. In zweiter Reaktionsstufe würde die H-Abspaltung am radikalisierten C-Atom (III) und dessen Vereinigung mit dem O^- zu OH erfolgen. Damit wäre der Ausgangspunkt für die Huminsäurebildung im Sinne von *Scheffer* und Mitarb. (23) gegeben.



Hydrochinon (I) C-Radikal (II) C Radikal — H (III)



C-Radikal Hydrochinon Huminsäurebaustein (IV)

Es würde sich bei dieser Oberflächenreaktion am Quarz also um einen der alkalischen Oxydation von Hydrochinon zu Huminsäuren analogen Vorgang handeln. Während bei der Quarzreaktion die Entstehung von atomarem Sauerstoff die Ursache der Radikalbildung wäre, läuft der Vorgang im alkalischen Milieu zunächst über die Hydrochinon-Anionenstufe, wobei hier das biradikalisierte Sauerstoffmolekül als Elektronen-Acceptor dient. Die Reaktion verläuft hier allerdings zunächst über das O-radikalisierte Hydrochinon. Der Vorgang wäre auch bei der Quarzreaktion über den Weg der O-Radikalisierung denkbar, jedoch wegen des nicht abdissoziierten H-Atoms energetisch ungünstiger. Das O-Radikal geht in ein C-Radikal über, welches schließlich mit Hydrochinon unter Induzierung weiterer Radikale bei gleichzeitiger Stabilisierung seiner Elektronen-Konfiguration (IV) zur Huminsäure-Synthese führt. Wenn man annimmt, daß bei der Quarzreaktion sofort das C-Radikal gebildet wird, so müßte die dabei entstehende Verknüpfung zur Huminsäure vornehmlich über C – C-Bindungen erfolgen.

Nach *Frauchon de Pradel* und *Imelik* (8) wurde Ameisensäure durch Kieselgel zersetzt und dabei Dehydratation und Dehydrogenation beobachtet. Dieses und auch die Gelbfärbung einer KJ-Lösung durch J_2-Ausscheidung in Gegenwart aktiver Kieselsäure unter O_2-Begasung, wie sie von *Scheffer* und *Schulz* (25) beobachtet werden konnte, kann unschwer auf die gleiche Weise erklärt werden. Unter Einschaltung der Kieselsäureoberfläche als Elektronenüberträger nimmt das O_2-Molekül das Elektron des J^- auf. Freies J scheidet sich ab. Diese Reaktionen waren ohne H_2O_2 abgelaufen.

Bei unseren Huminsäureabbau-Versuchen mit amorpher und Quarzkieselsäure und H_2O_2 dürfte die Reaktion etwa so zu deuten sein, daß die Kieselsäure an den aktiven Stellen bzw. an den Bruchstellen der neu entstandenen Oberfläche beim Quarz die Huminsäure-Moleküle adsorbiert. Der elektrophile Charakter der Kieselsäureoberfläche führt zu einer Polarisierung des Huminsäure-Moleküls durch Elektronenverdichtung auf der der Kieselsäure zugewandten Seite. Die positive, andere Seite dieses Huminsäuredipols ist dem Einfluß des in der Lösung vorhandenen H_2O_2 besonders zugängig. Wie die Reaktion im einzelnen abläuft, ist schwer zu beantworten, solange nicht die Struktur des Huminsäure-Moleküls bekannt ist. Auch gibt es über den Reaktionsmechanismus an Oberflächen oxydischer Nichtmetalle bis heute nur unsichere Vorstellungen, wobei die oben wiedergegebene Auffasung von *Weyl* (38), daß solche Reaktionen durch Polarisations-Effekte an unsymmetrischen elektrischen Feldern an der Oberfläche solcher Oxyde bedingt sind, diese Erscheinungen am besten zu erklären vermag,

Zwischen der Reaktion mit amorpher Kieselsäure und Quarz ohne Bildung neuer Oberfläche und Quarz mit Oberflächenneubildung durch Bruch besteht sicher nur ein gradueller Unterschied, was auch die unterschiedliche Reaktionsbereitschaft verschiedener amorpher SiO_2-Präparate unterstreicht. Die Reaktion beim Quarzbruch wird lediglich als Beschleunigung aufzufassen sein. Weitere Untersuchungen hierüber sind jedoch unerläßlich.

Zusammenfassung

Die Beobachtung, daß Huminsäuren in Gegenwart von Kieselsäure im oxydativen Medium (H_2O_2) beschleunigt abgebaut werden können, wird an Präparaten amorpher Kieselsäure verschiedener Herkunft und Herstellung, sowie an Quarz untersucht. Der Huminsäureabbau gelingt auch mit Luftsauerstoff im heterogenen System, jedoch wesentlich verlangsamt. Das Phänomen wird in das Gebiet der heterogenen Katalyse gestellt. Es wird versucht, ein Bild über den Reaktionsmechanismus zu gewinnen auf Grund der bisher bekannten Oberflächen-Gesetzmäßigkeiten an Kieselsäuren unter Berücksichtigung der leichter übersehbaren Verhältnisse bei der Huminsäuresynthese aus Hydrochinon in Gegenwart von Kieselsäure.

Schrifttum

1) *Benesi, H. A.* u. *A. C. Jones*, J. Physic. Chem. **63**, 179–182 (1959.)
2) *Briegleb, G.*, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur (Stuttgart 1937).
3) *Clayes, D.* u. *E. Quinot*, Staub **1954**, 37, 390–403.
4) *Deuel, H.*, Kolloid-Z. **124**, 164–169 (1951).
5) *Deuel, H.*, Organische Derivate von Silikaten. Vortrag aus: Makromolekulares Kolloquium (Freiburg 1957).
6) *Deuel, H.* u. *R. Gentili*, Helv. chem. acta **39**, 1586–1589 (1956).
7) *Fajans, K.*, Chemical Forces and Optical Properties of Substances (New York 1931).
8) *Frauchon de Pradel, A.* u. *Imelik B.*, J. Chim. Phys. **56**, 1–8 (1959).
9) *Gentili, R.* u. *H. Deuel*, Helv. chem. acta **40**, 106–113 (1957).
10) *Gentili, R.*, Organische Derivate des Montmorillonits, Diss. (TH Zürich 1957).
11) *Harteck, P.*, Z. Elektrochem. **44**, 468–473 (1938).

12) *Hauser, A. E., D. S. Le Beau* u. *P. P. Pevear*, J. Physic. Colloid Chem. **55**, 68–79 USA (1951).
13) *Hedvall, J. A.*, Z. Elektrochem. **61**, 3–6 (1957).
14) *Holzapfel, L.* u. *Fahrnländer*, Naturwiss. **35**, 314 (1948).
15) *Iler, R. K.*, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates (New York 1955).
16) *Kohlschütter, H. W., P. Best* u. *G. Wirzing*, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 236 (1956).
17) *Kroll, W.*, Der oxydative Abbau von Huminsäuren in Gegenwart von Kieselsäure, Diss. (Agr.) (Göttingen 1958).
18) *Marshall, P.* jr., Oxydationsvorgänge an der Oberfläche von Kieselsäure und einigen Silikaten. 24. Nationales Kolloid-Symposium der amerik. chem. Ges. USA (1950) Ref.: Kolloid-Z. **119**, 53 (1950).
19) *McDonald, R. S.*, J. Physic. Chem. **62**, 1168–1178 (1958).
20) *Milligan, O.* u. *H. H. Rachford*, jr., J. Physic. Colloid Chem. **51**, 333 (1947).
21) *Pauling, L.*, The Nature of the Chemical Bond. (New York 1951).
22) *Rieck, G.*, Beiträge zu den Systemen Al_2O_3/H_2O; Fe_2O_3/H_2O; SiO_2/H_2O, Diss.(Math.Nat.)(Göttingen 1957).
23) *Scheffer, F., W. Ziechmann* u. *J. Schmidt*, Z. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkd. **80**, 126–133 (1958).
24) *Scheffer, F., B. Meyer* u. *E. Niederbudde*, Z. Pflanzenernährg., Düngung, Bodenkd. **87**, 26–44, (1959).
25) *Scheffer, F.* u. *H. G. Schulz*, Z. Pflanzenernährg., Düngung, Bodenkd. **85**, 123–135 (1959).
26) *Scheffer, F.* u. *H. G. Schulz*, Z. Pflanzenernährg., Düngung, Bodenkd. **85**, 136–140 (1959).
27) *Schwab, G. M.*, Allgemeine Überlegungen und Methodisches zur Katalyse. In: Handb. der Katalyse **1**, 52–63 (Berlin 1943).
28) *Schwarz, R.*, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 33-46 (1954).
29) *Schwarz, R.* u. *H. W. Hennicke*, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 346–350 (1956).
30) *Seel, F.*, Atombau und chemische Bindung (Stuttgart 1956).
31) *Seifert, H.*, Z. Elektrochem. **60**, 848–854 (1956).
32) *Shapiro, I.* u. *I. M. Kolthoff*, J. amer. Chem. Soc. **72**, 776–782 (1950).
33) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **145**, 17–46 (1956).
34) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **147**, 131–141 (1956).
35) *Taylor, H. S.*, Advances in Catalysis **1**, (New York 1948).
36) *Weyl, W. A.*, Die Bildung der elektrischen Doppelschicht als das Ergebnis der Polarisation von Oberflächen-Ionen, 24. Nationales Kolloid-Symposium der Amerik. chem. Ges., St. Louis, Miss. USA (1950). Ref.: Kolloid-Z. **119**, 53 (1950).
37) *Weyl, W. A.*, Research **3**, 230–235 (1950).
38) *Weyl, W. A.*, Min. Ind. Exper. St. Bull. **1951**, Nr. **57**.
39) *Weyl, W. A.* u. *E. A. Hauser*, Kolloid-Z. **124**, 72–76 (1951).
40) *Wicke, E.*, Z. Elektrochem. **52**, 86–96 (1948).
41) *Wicke, E.*, Z. Naturforschg. **2a**, 163–166 (1947).
42) *Ziechmann, W.*, Z. Pflanzenernährg., Düngung, Bodenkd. **84**, 156–160 (1959).

Die Untersuchung der Molekülorientierung an elektrisch geladenen Oberflächen

*Von Z. László (Budapest, Ungarn)**)

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 1. Februar 1960)

Einleitung

Wenn wir die Orientierung von Flüssigkeitsmolekülen an einer elektrisch geladenen Oberfläche experimentell bestimmen wollen, dann bietet die Untersuchung der Adhäsion-Tension einen Weg, weil darin unmittelbar die Wechselwirkung zwischen Oberflächen- und Flüssigkeitsmolekeln zum Ausdruck gelangt. Die Empfindlichkeit der Methode kann dabei dadurch gesteigert werden, daß die Beobachtung an einer solchen Oberfläche ausgeführt wird, deren Krümmungsradius klein ist. Dadurch kommt eine große Ladungsdichte zustande, die eine starke Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den Flüssigkeitsmolekeln hervorruft.

Experimentelles

Ein Meßgefäß, das unter Berücksichtigung der vorgeführten Prinzipien gefertigt wurde, ist in Abb. 1 wiedergegeben.

In dieser Abbildung bedeutet *a* einen Ni-Draht von 1 mm Durchmesser; *b* ein Ni-Gefäß, dessen die Flüssigkeit *e* enthaltender Teil einen Innendurchmesser von 2,2 und einen Außendurchmesser von 6 mm hat, und *c* einen gut passenden Stopfen aus einem Isolierstoff. An das Rohr *d* ist mittels eines Gummischlauches ein senkbares und hebbares, mit Wasser gefülltes Gefäß angeschlossen, durch dessen Hebung ein bestimmter Druck auf die im Meßgefäß befindliche Flüssigkeit ausgeübt

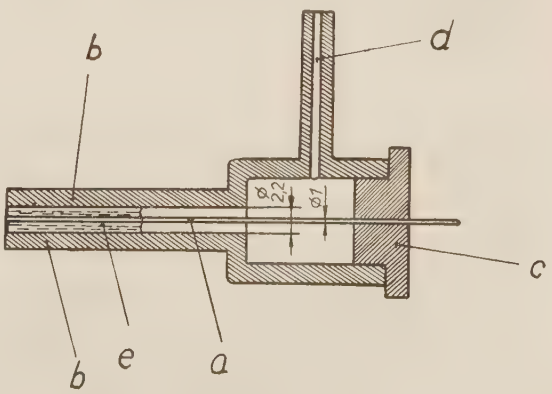


Abb. 1. Skizze der Meßeinrichtung zur Untersuchung der Adhäsion-Tension

[1]) Pozsonyi ut. 24, Budapest XIII (Ungarn).

werden kann. Dieser Druck kann an einem schrägen, mit Alkohol gefüllte Manometer abgelesen werden. Die zu untersuchende Flüssigkeit – wovon nur einige Tropfen nötig sind – wird mit Hilfe einer Pipette zwischen die Zylinder *a* und *b* gebracht. Die Oberfläche der zwischen den beiden Zylindern untergebrachten Flüssigkeit wurde beleuchtet und durch ein Mikroskop mit kleiner Vergrößerung beobachtet.

Übt man auf das Meßgefäß durch das Rohr *d* allmählich einen Druck aus, dann nimmt die Oberfläche der Flüssigkeit, die anfangs konkav war, eine nach außen gekrümmte Form an, und sie überschwemmt bei weiterem Ansteigen des Druckes die beiden Deckflächen der Zylinder *a* und *b* gleichzeitig.

Wenn nun des weiteren an die Zylinder eine Gleichspannung gelegt wird – ohne auf die Flüssigkeit einen Druck auszuüben –, dann überschwemmt die Flüssigkeit bei Steigerung der Spannung nur die Deckfläche des einen Zylinders. Bei einer gegebenen Flüssigkeit entscheidet das Vorzeichen der Ladung der Zylinder, welche von den beiden Zylinderflächen überzogen wird. Zur leichteren Beobachtung der Erscheinung wird die Spannung so groß gewählt, daß die Flüssigkeit die fragliche Oberfläche beim Anlegen der Spannung sofort überschwemmt. Es ist zweckmäßig, durch geeignete Wahl der Polarität die Beobachtungen immer an der Fläche des äußeren Zylinders auszuführen, weil die größere Oberfläche des äußeren Zylinders die Untersuchungen erleichtert.

Ergebnisse

Wir haben unsere Untersuchungen mit Alkoholen durchgeführt. Die an das Meßgefäß gelegte Spannung wurde dabei zwischen 100–300 V geändert. Unsere Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Ladungsvorzeichen der von Flüssigkeit übergossenen vorderen Zylinderfläche der Abb. 1 bei Anlegen von Gleichspannung

	Absoluter Alkohol	Destillierter Alkohol	Absoluter Alkohol + KJ	Destillierter Alkohol + KJ
Methylalkohol	+	+	+	+
Äthylalkohol	—	—	+	+
Propylalkohol	—	—	+	+
n-Amylalkohol	—	+	+	+
n-Butylalkohol	—	+	+	+
i-Butylalkohol	—	+	+	+
n-Oktylalkohol	—	+	+	+

Die erste Spalte enthält die Benennung der untersuchten Flüssigkeit und die erste Reihe ihren Reinheitsgrad. Die destillierten Alkohole wurden durch fraktionierte Destillation, die absoluten Alkohole durch Destillation über Ca-Metall aus den handelsüblichen Präparaten erhalten. Die KJ-Lösung erhielten wir durch Auflösen von ungefähr 0,01 Gewichtsprozent KJ im betreffenden Alkohol.

Die Vorzeichen in der Tabelle geben an, welche der beiden Oberflächen bei Anlegung der Spannung von der Flüssigkeit überschwemmt wurde.

Bei der Diskussion der Ergebnisse gehen wir von den Beobachtungen mit dem absoluten n-Butylalkohol aus. Die Flüssigkeit wird die fragliche Fläche des äußeren Zylinders nach Anlegen der Spannung nicht überziehen, wenn bei den Versuchen dieser Zylinder positiv geschaltet wird. Wollen wir die Überschwemmung der äußeren Zylinderfläche auch in diesem Fall erreichen, dann müssen wir den gleichen Druck auf die Flüssigkeit ausüben wie bei jenem Versuch, bei dem wir die Benetzung der Oberfläche ohne angelegte Spannung, allein durch die Ausübung eines Druckes, verursachten. Daraus kann man folgern, daß die n-Butylalkoholmolekeln an einer ungeladenen bzw. positiv geladenen Metallfläche sich in gleicher Weise anordnen. Aus unseren Kenntnissen über die Struktur dieser Moleküle folgt weiterhin, daß sie ihre Alkylgruppen der Metallfläche zuwenden. Wenn wir dagegen den negativen Pol an den äußeren Zylinder schalten, dann wird die Flüssigkeit die Oberfläche dieses Zylinders beim Anlegen der Spannung überschwemmen. In diesem Fall verursacht die offensichtlich gegenüber dem ladungsfreien Zustand geänderte Wechselwirkung zwischen den Alkoholmolekeln und der Oberfläche, d. h. die Änderung der Adhäsion-Tension die Überschwemmung der Zylinderfläche. In diesem Fall richten sich die Molekeln mit ihren Hydroxylgruppen an die Oberfläche.

Bei destilliertem n-Butylalkohol erfolgt die Bedeckung der betreffenden Fläche infolge der angelegten Spannung, wenn die Fläche positiv gepolt wird. Diese Abweichung vom vorangehenden Fall möchten wir der Gegenwart von noch einigen Wassermolekülen in diesem Alkohol zuschreiben. Diesbezüglich müssen wir noch bemerken, daß der destillierte und absolute Alkohol dieselbe Leitfähigkeit hatten, so daß eine Ionenwirkung außer Betracht gelassen werden sollte.

Durch die Auflösung von KJ in absolutem n-Butylalkohol kann bei Anlegung der Spannung die Überschwemmung der positiven Zylinderfläche erreicht werden. Dieses Verhalten läßt sich sowohl auf die Anwesenheit von Ionen als auch auf Kristallwasser zurückführen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols übergießt die KJ-freie Flüssigkeit ebenfalls die negativ geladene Fläche. Daraus ergibt sich, daß die Anwesenheit von Kristallwasser offensichtlich keinen Einfluß auf die Erscheinung hat; es sind vielmehr die Ionen allein verantwortlich. Zu hohe Ionenkonzentration in der Nähe der Elektroden hat eine Wirkung, als ob die Oberflächenladung sich geändert hätte. Bei allmählicher

Steigerung der KJ-Konzentration, von Null ausgehend, zeigt die Erscheinung einen allmählichen Übergang, und die Überschüttung der positiven Oberfläche wird erst von einer bestimmten Konzentration an ausgeprägt und gut meßbar. Bei zu hoher KJ-Konzentration kommt eine Erwärmung der Flüssigkeit durch den Stromdurchgang zustande, was die Beobachtungen behindert.

Ähnlich verhielten sich während unserer Versuche die n-Amyl-, n-Oktyl- und i-Butylalkohole.

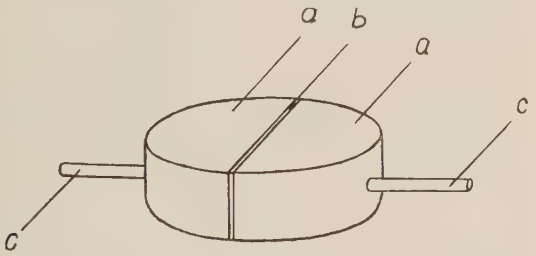


Abb. 2. Skizze der Meßeinrichtung zur Untersuchung der Adhäsion-Tension

Äthyl- und Propylalkohol verhielten sich jedoch abweichend. Hier zeigte sich zwischen den destillierten und absoluten Präparaten kein Unterschied. Der Grund dieser Erscheinung kann wohl darin liegen, daß die Alkoholmoleküle wegen der zu kurzen Alkylgruppen die Wassermoleküle vollständig umgeben, wodurch den Wassermolekeln beim Verlauf der Erscheinungen keine Rolle mehr zukommt.

Im Falle der verschiedenen Varianten des Methylalkohols überschwemmt bei Anlegung der Spannung die Flüssigkeit stets die Deckfläche des positiv geladenen Zylinders. Die Ursache dieses Verhaltens kann auf die große Leitfähigkeit des Methylalkohols, d. h. auf die jeweils hohe Ionenkonzentration des Methylalkohols zurückgeführt werden.

Die Untersuchungen ließen sich mit einer anderen Vorrichtung gemäß Abb. 2 ergänzen.

In der Abbildung bedeutet *a* einen Halbzylinder aus Ni, *b* ein ungefähr 0,2 mm dickes Glimmerplättchen und *c* die Stromzuführungen. Die obere Fläche der Vorrichtung ist glatt und glänzend poliert. Wenn wir auf das Glimmerplättchen in der Halbierungslinie mittels einer Pipette einen Tropfen Flüssigkeit auf die polierte Fläche bringen, dann verbreitet sich die Flüssigkeit gleichmäßig auf den beiden Halbflächen, falls die waagerechte Lage der ganzen Vorrichtung gesichert ist. Legen wir aber an die beiden Ni-Zylinder vor dem Aufbringen des Tropfens eine Gleichspannung von 150–300 V, dann wird der aufgetragene Tropfen sich auf einen Halbzylinder stärker ausbreiten. Das Ladungsvorzeichen des Zylinders mit der größeren Flüssigkeitsmenge stimmt mit den Vorzeichen in Tab. 1 überein. Der Grund dieser Erscheinung muß auch hier in der Tensionsänderung der Adhäsion, die infolge der elektrischen Ladung der Oberfläche zustandekommt, gesucht werden.

In den Fällen, in denen die durch elektrische Aufladung der Fläche verursachte Adhäsions-Tensionsänderung nicht genügend groß ist, bietet die erste Methode eine bequemere Beobachtungsmöglichkeit. Dieser Umstand kann so gedeutet werden, daß an den scharfen Kanten der Zylinderstirnflächen, in denen sich die Erscheinung in der erstgenannten Vorrichtung abspielt, die Ladungsdichte groß ist, während beim zweiten Verfahren mit zunehmender Entfernung von der Mittellinie die Ladungsdichte abnimmt, was den übersichtlichen Ablauf der Erscheinung hindert.

Zusammenfassung

Es wurde mit spezialen Vorrichtungen untersucht, wie sich die Alkoholmoleküle an elektrisch geladenen Oberflächen orientieren. Dazu wurde jenes Prinzip ausgenutzt, daß infolge der gesteuerten Adsorption der Molekeln an elektrisch geladenen Flächen eine Änderung in der Adhäsion-Tension gegenüber jener an ungeladenen Flächen auftritt. Es konnte festgestellt werden, daß die Moleküle der absoluten Alkohole sich mittels ihrer Hydroxylgruppen adsorptiv an die negativ geladene Fläche binden, während sich die Alkylgruppen der positiv geladenen Fläche zuwenden. Durch die Gegenwart von Ionen ändert sich das Vorzeichen der Adsorption gegenüber dem ionfreien Zustand. Ähnlich ändert sich das Vorzeichen der Adsorption zufolge der gebundenen Wassermoleküle bei den höheren Alkoholen, während bei den niedrigeren Alkoholen die Wassermoleküle keine Änderung der Adsorption hervorrufen.

Buchbesprechungen

Kinetics of Cellular Proliferation (Kinetik zellulärer Proliferation). Herausgegeben von *F. Stohlman* jr. – Bethesda, Md. XIV, 456 Seiten mit 163 Abbildungen und 46 Tabellen (New York 1959, Grune & Stratton, Inc.). Preis: geb. $ 5.75.

Das Buch stellt den Verhandlungsbericht einer Konferenz über die „fundamentalen Probleme und Methoden in der Untersuchung der Kinetik zellulärer Proliferation" (Salt-Lake City 1959) dar. Unter den Hauptkapiteln: Klassische morphologische Methoden, DNS-Synthese und -Abbau, DNS-Spiegel, Untersuchungen über die Leukozyten- und Plättchenproduktion, Kinetik der Regulation der Erythrozyten, mathematische Erwägungen, umfaßt der Band 66 Beiträge und die zugehörigen Diskussionsbemerkungen (im Wortlaut). Der ganz verschiedene Inhalt und Umfang sowie der teilweise recht spezielle Charakter der einzelnen Beiträge schränken den Wert des Bandes für eine systematische Orientierung über die Hauptthemen ein. Für Spezialfragen der Zytologie und der Hämatologie, besonders auch hinsichtlich der Isotopentechnik, ist das Buch eine reiche Fundgrube.

Gross (Marburg/Lahn)

Advances in Catalysis and Related Subjects Vol. XI (Fortschritte in Katalyse und verwandten Gebieten, Band 11). Herausgegeben von *D. D. Eley*-Nottingham, (England), *P. W. Selwood*-Evanston. Illinois (USA) und *P. B. Weisz*-Paulsboro, N. J. (USA). X, 384 Seiten mit 81 Abbildungen und 32 Tabellen (New York 1959, Academic Press Inc.) Preis: geb. $ 12,50.

Der elfte Band dieser bekannten Fortschrittsberichte enthält folgende 6 Beiträge: *1. G. Natta* u. *I. Pasquon* (Mailand, Italien): "The Kinetics of the Stereospecific Polymerization of α-Olefins"; 2. *R. V. Culver* (Adelaide, Australien) u. *F. C. Tompkins* (London): "Surface Potentials and Adsorption Processes on Metals"; 3. *P. L. Walker jr., Frank Rusinko jr.*, u. *L. G. Austin* (University Park, Pa.): "Gas Reactions of Carbon"; 4. *C. Kemball* (Belfast): "The Catalytic Exchange of Hydrocarbons with Deuterium"; 5. *J. J. Chessick* u. *A. C. Zettlemoyer* (Bethlehem, Pa.): "Immersional Heats and the Nature of Solid Surfaces" und 6. *J. Halpern* (Vancouver, B. C. Canada): "The Catalytic Activation of Hydrogen in Homogeneous, Heterogeneous, and Biological Systems".

Katalystische Erscheinungen gewinnen in den unterschiedlichsten naturwissenschaftlichen Forschungsrichtungen zunehmend an Bedeutung. Dabei kann die Katalyse selbst heute kaum noch als eigenexistente, unbezogene wissenschaftliche Disziplin betrachtet werden. Sie ist vielmehr als Erscheinung mit gleichartigen Symptomen aber unterschiedlichen Ursachen überall dort zu finden, wo chemische Reaktionen messbar ablaufen. Durch die Verzweigtheit der Probleme wird der auffällige Mangel zusammenfassender Monographien dieses Gebietes begründbar. Die heterogene Materie wird treffender in Fortschrittsberichten dargelegt, die in ihrer Zusammensetzung selbst heterogen bleiben.

Im ersten Beitrag des vorliegenden Bandes wird der heutige Stand der Kenntnisse über die Polymerisationskinetik von α -Olefinen dargelegt. Obgleich naturgemäß der Inhalt den grundsätzlichen Fragen der Elementarschritte, der Wirkungsweise von Katalysatoren und der Kinetik und Stereospezifität der Polymerisation zugewandt ist, eröffnen sich vielerorts interessante Aspekte für präparative Methoden gerichteter Polymerisation. – Der zweite Beitrag entstammt dem Arbeitsgebiet der Festkörperoberflächen. Eine leicht verständliche Zusammenfassung theoretischer Beziehungen des Oberflächenpotentials und eine kurze kritische Übersicht über experimentelle Methoden sind dem umfangreichen experimentellen Material vorangestellt. – Im dritten, sehr speziellen Beitrag finden Oxydations- und Hydrierungsreaktionen an Oberflächen des Kohlenstoffs eine gründliche Beschreibung. Durch die Reaktionsweise bedingt erhalten dabei Probleme des Massetransports diffusionsgehemmter Reaktionen breiten Raum. – Die katalytischen Austauschreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Deuterium, im vierten Beitrag besprochen, besitzen über den gestellten Rahmen hinaus Bedeutung für andere Gebiete der heterogenen Katalyse, wie Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Dabei ist beachtenswert, daß sich die Austauschfähigkeit von Wasserstoffisotopen bereits durch allgemeinere Gesetzmäßigkeiten beschreiben läßt, die übersichtlich begründet werden. – Der fünfte Beitrag ist mehr den "related subjects" als der Katalyse selbst beizuordnen. Die Benetzungswärmen von Festkörpern geben Aufschluß über Eigenarten der Festkörperoberflächen, die für manche Fragen der heterogenen Katalyse wissenswert sind. – Im siebenten Beitrag wird der bemerkenswerte Versuch unternommen, die Reaktionsweise des Wasserstoffs unter den unterschiedlichsten katalytischen Bedingungen vergleichend zu betrachten. Dabei ergeben sich einige auffällige Analogien hinsichtlich der Wasserstoffbindung an Festkörperoberflächen und an Komplexionen in Lösung.

Es muß hervorgehoben werden, daß auch die Beiträge dieses Bandes der Advances in Catalysis nicht ausschließlich referierend bekannte Einzelergebnisse zusammenfassen. Die kritische Betrachtung und Gegenüberstellung zahlreicher Einzelergebnisse dieses nur schwer überschaubaren Gebietes trägt Erkenntnisse zutage, die für die weitere Entwicklung wegweisend sein können. *J. Block* (München)

Fortschritte in der Papierchromatographie. Von *A. Radmacher*-Düren. 30 Blätter in Mappe (Düren o. J., Macherey, Nagel & Co.). Ohne Preisangabe.

Diese Firmenschrift, die als auswechselbare Mappe leicht Ergänzungen einzuschieben oder auszutauschen erlaubt und gerade die erste Ergänzung mit 37 weiteren Arbeiten erfährt, faßt auf den ersten der einseitig bedruckten Blätter Wissenswertes über Papiere und störende Verunreinigungen zusammen. Die Abschnitte über Verfahrensgrundlagen befassen sich mit der Überwindung von Verteilungsvorgängen durch Ionenaustauscher, dem p_H-Einfluß bei papierchromatographischen und elektrophoretischen Bestimmungen und Beziehungen zwischen R_f-Werten und chemischer Konstitution. Weiter wird über selektive, zweidimensionale, auf- und absteigende, zentrifugalbeschleunigte und Rundfilterchromatographie kurz berichtet und werden Ratschläge zur Wahl der Laufmittel wie über Anfärbung und photometrische Auswertung erteilt. So ist neben kurzen Untersuchungsanleitungen ein nützlicher Ratgeber entstanden, der hoffentlich weiterhin durch Nachträge auf der Höhe der Zeit gehalten werden wird. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Laboratory Technique in Organic Chemistry (Laboratoriumsmethoden der organischen Chemie). Von *K. B. Wiberg*-Washington/D. C. (McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry). VIII, 262 Seiten mit 151 Abbildungen und 23 Tabellen (New York-Toronto-London, McGraw-Hill Book Company, Inc.). Preis: geb. 58 s.

Das Buch wendet sich an den fortgeschrittenen Studenten, der im Begriffe steht, sich zum selbständig wissenschaftlich arbeitenden Organiker zu entwickeln. Damit sind Art und Umfang des Stoffes von vornherein abgegrenzt. Bei seiner Darlegung geht der Verfasser von den Eigenschaften der Materie aus und versucht durch eine knappe Behandlung der allgemeinen physikalischen Grundlagen das Verständnis für die Methoden der Trennung, Reinigung und Charakterisierung von Substanzen zu fördern, ein Gedanke, der zweifellos glücklich ist und das Werk aus dem Rahmen ähnlicher kleiner Laboratoriumsbücher heraushebt. In 3 Hauptabschnitten (Liquids, Solids, Gases) werden dem Leser alle wesentlichen, den jeweiligen Zustand der Materie betreffenden Gesetzmäßigkeiten und ihre Auswirkungen auf die Laboratoriumstechnik nahe gebracht. Ein weiteres Kapitel beschäftigt sich mit den zweiphasigen Systemen und den ihrer Untersuchung dienenden Methoden wie Adsorption und Extraktion. Jedem Abschnitt sind bibliographische Hinweise auf die großen Handbücher und ein-

schlägigen Monographien der Laboratoriumstechnik beigegeben, die zu einem vertieften Studium anregen.

Etwas kurz geraten und unvollständig ist der Schlußteil (The Reaction), in dem man eine Behandlung aller mit der Durchführung organisch-chemischer Reaktionen zusammenhängender Laboratoriumsfragen erwarten sollte. Über die Art und Weise der Ausführung von Reaktionen unter Druck, den Umgang mit Bombenrohren und Autoklaven ist hier z. B., abgesehen von einigen Bemerkungen über die Druckhydrierung, nichts gesagt. Wünschenswert wäre es ferner, wenn die Methoden der Vorbereitung und Durchmischung des Reaktionsgutes genauer besprochen würden. Mit dem Rühren allein kommt man nicht immer weiter. Auch in den übrigen Abschnitten sind einige wichtige Arbeitsverfahren leider etwas zu kurz gekommen, während z. B. die verschiedenen Typen von Fraktionierkolonnen mit großer Ausführlichkeit abgehandelt werden. So wird man eine Anleitung zur Verarbeitung kolloidal gelöster Stoffe vergeblich suchen. Den Methoden zur Trennung und Reinigung kleinster Substanzmengen sollte noch mehr Beachtung geschenkt werden.

Alles in allem dürfte das mit Kritik geschriebene und mit zahlreichen guten Abbildungen ausgestattete Buch, das auch Anweisungen zur Auffindung und Benutzung der chemischen Literatur enthält, seinen Zweck recht gut erfüllen. Bei seiner Lektüre wird auch der geübtere und länger erfahrene Organiker noch manche Anregung zur Verbesserung seiner Laboratoriumsausrüstung und Arbeitsmethodik empfangen können. *A. Roedig* (Würzburg)

Botanica Marina. Internationale Zeitschrift für die Erforschung und Auswertung von Meeresalgen. Vol. 1, fasc. 3–4. S. 65–132 mit 19 Abbildungen (Hamburg 1960, Cram, de Gruyter & Co.). Abonnementspreis: DM 28,— pro Band (= 4 Hefte).

Mit diesem Doppelheft schließt die hier schon angezeigte neue Zeitschrift ihren ersten Band, herausgegeben von *Tore Levring* (Marinbot. Inst. Göteborg C) und der genannten Studiengesellschaft zur Erforschung von Meeresalgen (Hamburg 35, Esplanade 1c). Auch hier zeichnet sich der Inhalt durch die Vielfalt der Themen aus. Für den Kolloidiker mag außer dem Beitrage über den Aufbau der Zellwand einer Rotalge des Mittelmeeres und ihr Wachstum vor allem die Zusammenstellung der Polysaccharide (Agar, Carragheenin) liefernden Rotalgen und ihrer industriellen Verwertung von Interesse sein. Die in den Kongreßsprachen erscheinende Zeitschrift hat mit der Auswertung der Meeresalgen als Rohstoffquelle und -basis vieler Industrien und der Gewinnung medizinischer Präparate und als Nahrungs-, Futter- und Düngemittel ein nicht so bald zu erschöpfendes Arbeitsgebiet aufgegriffen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Bergen, J. T.-Lancaster, Pennsylvania: **Viscoelasticity, Phenomenological Aspects.** X, 150 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und zahlreichen Tabellen (New York 1960, Academic Press Inc. Publ.). Preis: geb. $ 6.—.

Fréchette, V. D.-New York: **Non-Crystalline Solids.** Conference on Non-Crystalline Solids Alfred, New York, September 3–5, 1958. XVIII, 536 Seiten, mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.)- Preis: geb. $ 15.—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. völlig neu bearbeitete Auflage: *Sauerstoff, Lieferung 4, System Nr. 3, Luft – Aktiver Sauerstoff und Ozon.* II, XV, 366 Seiten mit 76 Abbildungen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 223,—.

Hamann, Karl-Stuttgart, unter Mitarbeit von *W. Funke* und *H. D. Hermann*: **Die Chemie der Kunststoffe** (Sammlung Göschen Band 1173). 143 Seiten mit mehreren Abbildungen und Tabellen (Berlin 1960, Walter de Gruyter). Preis: brosch. DM 3,60.

Haurowitz, Prof. Dr. Dr.-Bloomington, Ind.: **Progress in Biochemistry.** A report on biochemical problems and on biochemical research since 1949. XII, 357 Seiten mit 6 Abbildungen (Basel 1960, S. Karger Verlag). Preis: geb. sfr 36.—.

Holleman †, A. F. und *E. Wiberg*-München: **Lehrbuch der anorganischen Chemie.** 47.–56. sorgfältig durchgesehene, verbesserte und erweiterte Auflage mit einem Anhang: Chemiegeschichte. XXIV, 703 Seiten mit 166 Abbildungen (Berlin 1960, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 28,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Cooper, jr., A. R. (Ceramics Div., Dept. of Metallurgy, Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Einfluß des Querschnittsverhältnisses und der Viskositätsgradienten auf das Fließen durch offene Kanäle.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 97–104, 1960.)

Für das Fließen durch offene Kanäle sind die Viskositätsgradienten ohne wesentlichen Einfluß. Dagegen ist das Querschnittsverhältnis (aspect ratio) von gewisser Bedeutung, insofern als Form und Größe der von den Seitenwänden beeinflußten Fließregion von den Viskositätsgradienten abhängig sind. Unter vereinfachenden Annahmen können diese Verhältnisse auf das Fließen der Glasschmelze in der Masse übertragen werden.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Tager, A. A., M. Iovleva (Staatsuniv. des Uralgebiets „A. M. Gorki", Swerdlowsk, UdSSR). **Thermodynamische Untersuchungen an Lösungen von Copolymeren.** (Žurnal fiz. chim. **32**, 1774–1778, 1958.)

Aus der integralen Lösungswärme von partiell verseiftem Polyvinylacetat in Aceton, über deren Messung in der vorliegenden Publikation berichtet wird, und aus der Sorptionswärme im gleichen System, zu deren Ermittlung ebenfalls beschriebene Messungen von Adsorptionsisothermen ausgewertet werden, wird die partielle molare Entropie (bzw. das Produkt $T\,\Delta\overline{S}_1$) für das Aceton berechnet. Es wurde gezeigt, daß bei Zunahme der Hydroxylgruppenanzahl in der Kette die partielle molare Entropie des Lösungsmittels abnimmt, während der Absolutwert der (negativen) Lösungswärme größer wird, und daß die Sorptionsfähigkeit des Polymeren stark abnimmt. Aus den experimentellen Ergebnissen wird gefolgert, daß beim

Übergang vom Polyvinylacetat zum Polyvinylalkohol, d. h. bei Polyvinylacetat von steigendem „Verseifungsgrad", die Polymerkette fester und die Packung dichter wird. Polyvinylalkohol ist schließlich als Polymer mit festen, dicht gepackten Ketten von hohem Orientierungsgrad zu charakterisieren. *K.-C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

Richman, D. u. *F. A. Long* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaka, N. Y., USA). **Messung des Konzentrationsgefälles bei der Diffusion von Dämpfen in Polymere.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 509–513, 1960.)

Es wird eine mikroradiographische Methode zur Bestimmung des Konzentrationsgefälles bei der Diffusion von Dämpfen in Polymere beschrieben. Das Verfahren wurde auf die Verläufe angewandt, die sich aus der Diffusion von Methyljodid in Polyvinylacetat bei Temperaturen oberhalb seiner Umwandlung in Glas ergeben. Die Methode zeigt nachdrücklich, daß die Annahme einer Gleichgewichtskonzentration an der Grenzfläche des Polymers zutreffend ist. Sie führt auch zu Diffusionskoeffizienten, die zufriedenstellend mit jenen übereinstimmen, die aus Messungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Methyljodiddampf erhalten werden. *W. Eisenmann* (Würzburg)

Yang, Y. T. (Res. and Develop. Div., American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Faktoren, die das Nicht-Newtonsche Viskositätsverhalten starrer Partikel bewirken.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3902–3907, 1959.)

Die Viskosität zweier Proben von Poly-γ-benzyl-L-glutamat wurde als Funktion der Scherkräfte τ gemessen. Die Scherkraft wurde gesteigert bis auf 10 dyn/cm². Die Messungen wurden in m-Kresol durchgeführt, in welchem das Polypeptid als stabförmige α-Helix vorliegt. Bei der höchsten erreichbaren Scherkraft trat eine bemerkenswerte Herabsetzung der Viskositätszahl auf. Bei der Probe mit höherem Molekulargewicht beträgt die Viskositätszahl beim höchsten Scherkraftwert nur noch 5% des Wertes, der bei der Scherkraft Null gemessen wurde. Diese erhaltenen Daten stützen die früher aufgestellte Theorie über das Viskositätsverhalten starrer Partikel.

Die Abhängigkeit der Viskositätszahl von der Scherung ergibt eine zusammengesetzte Kurve, die unabhängig von der Viskosität des Lösungsmittels und von der Temperatur T ist, wenn η gegen τ/T aufgetragen wird. Als kritische Scherkraft wird die Kraft definiert, oberhalb der die Viskositätszahl scharf absinkt. Die kritische Scherkraft ist abhängig von Größe und Gestalt der Makromoleküle; je größer das Molekül, desto kleiner ist sie.

Der Einfluß der Molekulargewichtsverteilung wurde ebenfalls untersucht. Bei einer breiten Verteilung wird das Gebiet des Nicht-*Newton*schen Viskositätsverhaltens größer.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

c) *Anorganische Chemie*

Agrell, S. O. und *J. V. Smith* (Cambridge Univ., Cambridge, England, und The Pennsylvania State Univ., Univ. Park. Pa., USA). **Elementarzellengröße, Feste Lösung, Polymorphismus und Identifikation von Mullit und Sillimanit.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 69–76, 1960.)

Bei der röntgenographischen, optischen und chemischen Untersuchung von Sillimaniten und natürlichen und synthetischen Mulliten weiten Eigenschaftsbereiches ergibt sich aus Einkristallaufnahmen ein neuer Typ des Mullits, S-Mullit, der durch scharfe Interferenzen gegenüber denen des gewöhnlichen Mullits (D-Mullit) charakterisiert ist. Substitution von Al in D-Mullit führt zu Vergrößerung der a- und c-Achse. nicht aber der b-Achse, wohingegen Substitution von Fe und Ti in natürlichen Mulliten in geringer Konzentration Kontraktion, bei höheren Konzentrationen aber Vergrößerung der a- und b-Achse ergibt, während die c-Achse bei allen Konzentrationen wächst. Die Ergebnisse sind innerhalb der Grenzzusammensetzungen $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$, $2\,Al_2O_3 \cdot SiO_2$ und $3(Al_{0,9}Fe_{0,1})O_3 \cdot 2\,SiO_2$ übereinstimmend. Die Dimensionen der Elementarzelle von Sillimanit variieren dagegen nur geringfügig. Zur Unterscheidung von Sillimanit und Mullit erweist sich die Messung der Dimensionen der Elementarzelle als die geeignetste Methode, wobei der röntgenographisch erkennbare Polymorphismus S—D-Mullit ein Unterscheidungsmerkmal dieser beiden ist. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Assarsson, G. O. (Chem. Lab., Geological Survey, Stockholm, Schweden). **Hydrothermische Reaktionen von Calciumhydroxyd/Quarz bei 120–220°.** (J. Physic. Chem. **64**, 328–331, 1960.)

Die Phasen, welche bei der Reaktion zwischen Calciumhydroxyd und Quarz entstehen, hängen von der Menge des $Ca(OH)_2$ pro Kornoberflächeneinheit, von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit ab. Es gibt zwei prinzipiell verschiedene Reaktionsverläufe: Beim ersten wird ein Monocalciumsilicathydrat – die Tobermoritphase – gebildet, beim zweiten liegt ein α-Dicalciumsilicatmonohydrat als Ausgangspunkt vor. Die Konzentrationsgrenze zwischen diesen beiden Zuständen liegt bei etwa 200 mg CaO/m². Dehnt man die Reaktionszeit aus, so verhalten sich die Mono- und Dicalciumsilicate wie eine Calciumionenquelle. Setzt man die Reaktion fort, so führt sie zur Bildung von neuen Verbindungen, die kalkärmer (das $^2/_3$-Calciumsilikat – die Gyrolitphase) sind, wobei die für diese Reaktion notwendigen Silicationen durch Diffusion aus der darunterliegenden Quarzschicht die Reaktionszone erreichen. Die hinzukommende Xonolitphase entsteht sekundär. Alle diese Kenntnisse sind der langsamen Transformationsreaktion zuzuschreiben, die eine Beobachtung der Reaktionsschritte ermöglicht. Allgemein gilt als Reaktionsschema: Dicalciumsilikat → Monocalciumsilikat → $^2/_3$ Calciumsilikat.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Howell, P. A. (Res. Lab. of Linde Company, Div. of Union Carbide Corp., Tonawanda, N. Y., USA). **Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen an den synthetischen Zeolithen A, X und Y.** (J. Physic. Chem. **64**, 364–367, 1960.)

Die Technik der Röntgenstrahlenstreuung bei kleinen Winkeln wird oft zur Charakterisierung von Inhomogenitäten bei verschiedenen, gewöhnlich amorphen Systemen angewandt. Bei dieser Technik wird die Streuung durch eine Substanz in der Nähe des Hauptstrahles gemessen und Größe und Winkelabhängigkeit der gestreuten Intensität bestimmt. Für verschiedene synthetische kristalline Zeolithe wurde diese Streuung beobachtet. Für wäßrige und wasserfreie Zeolithe des Typs A, die Natrium- oder Calciumionen enthalten, hängt die beobachtete Intensität vom Kationengehalt und

Hydratationsgrad ab. Für Natriumzeolithe des Typs X und Y sind die Streukurven charakteristisch für Stoffe, die aus Elementen verschiedener Größe zusammengesetzt sind, so daß man annehmen kann, daß die Streuung auf unregelmäßige Anordnung der Kationen innerhalb der Kristallstruktur zurückzuführen ist. Da der Zeolith Y weniger Kationen pro Zelle besitzt als der Zeolith X, ist der mittlere Abstand zwischen den Kationen im Y-Typ größer als im X-Typ. Daraus ergibt sich der beobachtete größere Abfall der Y-Streukurve. Der Intensitätsverlust durch Hydratation beruht entweder darauf, daß die Kationen geordnetere Stellungen beziehen, oder auf der Beeinflussung der Streuung durch hinzukommende Wassermoleküle. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Mangsen, G. E., W. A. Lamberton und *B. Best* (Res. and Dev. Div., The Carborundum Comp. Niagara Falls, N. Y., USA). **Heißpressung von Aluminiumoxyd.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 55–59, 1960.)

Zwei verschiedene α-Al_2O_3-Präparate, die sich in der Hauptsache durch ihren Gehalt an Alkaliverunreinigungen und ihre Kristalldicke (bei gleicher Korngröße) unterscheiden und die bei 1200–1700° und 1400–2000 lb/sq. in. gepreßt worden sind, wurden auf ihre relative Dichte und Viskosität zwischen 1300 und 1700° untersucht. Bezüglich der Viskosität ergaben sich Werte von $1{,}2 \cdot 10^{12}$ poises bei 1300° und $4{,}6 \cdot 10^{10}$ poises bei 1600°. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Matijevic, E. u. *M. Kerker* (Clarkson College of Technology, Potsdam, N. Y., USA). **Der Einfluß von Elektrolytzusatz auf die Lichtstreuung von Phosphorwolframsäuren.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1307–1310, 1959.)

Bei einfachen Elektrolyten kann man die Lichtstreuung theoretisch berechnen, jedoch ist der Effekt für Messungen zu gering; bei Polyelektrolyten, die ausreichend streuen, gibt es keine theoretische Berechnungsmöglichkeit. Dazwischen liegen Lösungen von Iso- oder Heteropolysäuren, deren Lichtstreuung in der vorliegenden Arbeit theoretisch und experimentell betrachtet wird. Die Lichtstreuung von 9-Phosphorwolframsäure und von 12-Phosphorwolframsäure wird in wäßrigen Lösungen in Gegenwart von verschiedenen Mengen an zugesetztem Fremdelektrolyt gemessen. Das scheinbare Molekulargewicht in Lösung war geringer als das formelmäßig zu erwartende, aber es stieg an mit steigendem Fremdelektrolytzusatz, und erreichte sogar Werte, die über dem formelmäßigen liegen. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Michaels, A. S. u. *A. R. Colville*, jr. (Dept. of Chem. Engng. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA). **Der Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf Wachstum und Verhalten von Kristallen.** (J. Physic. Chem. **64**, 13–19, 1960.)

Das Wachstum von Adipinsäurekristallen aus wäßriger Lösung im Temperaturbereich von 25 bis 45° wurde bei Übersättigung mit und ohne Zusatz von niedrigen Konzentrationen einer anionischen oder kationischen oberflächenaktiven Substanz untersucht. Mikroskopische Messungen an den Kristallen gestatten die Berechnung des individuellen Wachstums der Flächen (001), (010) und (110). Das Maß des Flächenwachstums konnte zufriedenstellend mit der Übersättigung nach der zweidimensionalen Theorie der Kristallisationskeimbildung in Übereinstimmung gebracht werden. Niedere Konzentrationen oberflächenaktiver Stoffe (50 ppm) verursachten eine kleinere Flächenwachstumsquote. Die anionische Verbindung zeigt eine größere Reduzierung der (010)- und (110)-Fläche als der (001)-Fläche, die kationische hatte den entgegengesetzten Einfluß. Oberflächeneffekte scheinen der Hydroxylgruppendichte an den Kristallflächen zugeordnet werden zu müssen. Der Einfluß von oberflächenaktiven Stoffen auf das Flächenwachstum großer Adipinsäurekristalle ist bedeutend kleiner als der auf kleine Kristalle und läßt vermuten, daß das Wachstum an Fehlstellen bei großen Kristallen vorherrscht.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Tobias, R. S. u. *S. Y. Tyree*, jr. (Dept. of Chem. of the Univ. of North Carolina, Chapel Hill, N. C., USA). **Die Anwendung der Lichtstreuung zum Studium der hydrolytischen Ionenaggregation.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6385–6389, 1959.)

Obgleich die Lichtstreuungstheorie in zusammengesetzten Systemen sehr umstritten ist, wurde ihre Anwendung zur Messung von Molekulargewichten und Aggregationsgraden bei Polymeren höherer Ladung noch nicht im Detail untersucht. Hier wird nun der Gebrauch von Lichtstreuungsmessungen bei Polyelektrolytsystemen in Gegenwart von anderen Elektrolyten besprochen. Unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Polymere niederen Molekulargewichts, aber relativ hoher Ladung werden Gleichungen entwickelt, die zur Bestimmung des Aggregationsgrades geladener Teilchen in Gegenwart der Hilfselektrolyte benützt werden können. Abschätzungen der Fehler, welche aus der Annahme, daß Verschleierungen der einzelnen Komponenten unter diesen Bedingungen additiv sind, entstehen, werden unternommen. Gleichungen für Drei- und Vierkomponentensysteme und die Lichtstreuung im idealisierten Dreikomponentensystem werden angegeben und auf polydisperse Aggregate ausgedehnt. Durch Lichtstreuungs- und Sedimentationsmessungen können solche Systeme voneinander unabhängig auf zwei Wegen untersucht werden.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Beermann, C. u. *H. Bestian* (Farbwerke Hoechst AG. vorm. Meister, Lucius & Brüning, Frankfurt/M.-Höchst). **Metallorganische Titan-Verbindungen als Polymerisationskatalysatoren.** (Angew. Chem. **71**, 618–623, 1959.)

Reine, aluminiumfreie Organotitanhalogenide $RTiCl_3$ und R_2TiCl_2 sind in Gegenwart ihrer Zersetzungsprodukte $TiCl_3$ und $TiCl_2$ wirksame Katalysatoren für die Polymerisation von α-Olefinen. – Beim Polymerisationsprozeß wird das Monomer zwischen die Ti—C-Bindung eingelagert, so daß Organotitan-Verbindungen mit hochmolekularem Organorest entstehen. Daneben bilden sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Übertragungsreaktion mit dem Monomer. Die reduzierten Viskositäten dieser Produkte liegen zwischen 0,4 und 1. – Die Polymerisation mit dem Katalysatorsystem $RTiCl_3/TiCl_3$ tritt als wichtiger Teilprozeß bei der Verwendung von Mischkatalysatoren aus $TiCl_4$ und Alkylaluminiumhalogeniden auf.
W. Eisenmann (Würzburg)

Benson, S. W. u. *A. M. North* (Chem. Dept., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Eine einfache dilatometrische Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Kettenreaktionen. 2. Mitt.: Der Einfluß der Viskosität auf die Geschwindigkeitskonstante von Polymerisationsreaktionen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1339–1345, 1959.)

Mittels dilatometrischer Messungen wurde das Verhältnis der Kettenabbruchkonstante zur Kettenwachstumskonstante k_t/k_p für eine Polymerisationsreaktion bestimmt. Es wurde in einem Gemisch von Lösungsmitteln gearbeitet, das es erlaubte, die Viskosität in einem sehr großen Bereich genau einzustellen. nämlich von 0,4–1000 cp. Als Lösungsmittel wurden Mischungen von Äthylacetat mit Polyäthylenoxyd-Polypropylenoxyd-Copolymeren hergestellt und darin Methylmethacrylat und *n*-Butylacrylat bei 40° polymerisiert. Unter Zuhilfenahme von Werten für k_t/k_p^2, die aus Messungen des stationären Zustandes erhalten wurden, und mittels Molekulargewichtsbestimmungen war es möglich, k_t-Werte und k_p-Werte für beide Monomere zu bestimmen. In beiden Fällen scheint k_t unabhängig von der Viskosität zu sein. Für Methylmethacrylat ist k_p umgekehrt proportional der Viskosität, und zwar über den gesamten Viskositätsbereich. Die Abbruchreaktion beim Butylacrylat ist komplizierter, und die Abbruchkonstante muß durch mehrere Terme beschrieben werden. Es wird ein kinetisches Schema für diffusionskontrollierte Reaktionen aufgestellt. Die Ergebnisse von drei verschiedenen Molekularmodellen werden auf die Abbruchkonstante angewandt; sie geben die experimentellen Ergebnisse gut wieder. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Burleigh, P. H. (Res. Dept., Diamond Alkali Company, Painesville, O., USA). **Eine neue Methode zur Darstellung von kristallinem Polyvinylchlorid.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 749, 1960.)

Es wurde kristallines Polyvinylchlorid (Mol.-Gew. ca. 5000) mit den üblichen radikalischen Katalysatoren bei 50° dargestellt, wobei aliphatische Aldehyde als Polymerisationsmedien dienten. Der Kristallisationsgrad und die räumliche Regelmäßigkeit wurden mittels Röntgen- und IR-Strahlen untersucht. *W. Eisenmann* (Würzburg)

DeWald, H. A., D. C. Behn, M. S. Morgan, A. G. Renfrew u. *A. M. Moore* (Parke, Davis and Company's Multiple Fellowship in Med. Chem., Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Einige neue Ester des Serins mit verschiedenen Säuren.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4367–4370, 1959.)

Eine Anzahl neuer Aminosäureester wurde dargestellt, in denen die Hydroxyaminosäuren Serin, Homoserin und 6-Hydroxynorleucin als alkoholische Komponente dienen.

W. Eisenmann (Würzburg)

Gerrens, H. (Ammoniak-Labor. der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh.). **Ermittlung der mittleren Radikalkonzentration pro Latexteilchen bei der Emulsionspolymerisation.** (Angew. Chem. **71**, 608–612, 1959.)

Es wird eine Methode angegeben, die bei der Emulsionspolymerisation die Bestimmung der mittleren Radikalkonzentration pro Latexteilchen, $\bar{n}$, ermöglicht. Sie besteht darin, daß man nach Konstantwerden von Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} und Teilchenzahl die Initiatorkonzentration um einen definierten Faktor erhöht und das dadurch verursachte Ansteigen von v_{Br} dilatometrisch bestimmt. Nach der von *Stockmayer* angegebenen exakten Lösung der Stationaritätsgleichung der Emulsionspolymerisation kann man daraus $\bar{n}$ berechnen. Damit wird die Berechnung von Wachstumskonstante und Abbruchkonstante auch in den Fällen möglich, in denen der Idealfall $\bar{n} = 1/2$ der *Smith-Ewart*-Theorie nicht gilt. Die Methode wird am Modell der Emulsionspolymerisation von Vinyltoluol erprobt und liefert mit der Theorie übereinstimmende Resultate.

W. Eisenmann (Würzburg)

Graham, R. K., D. L. Dunkelberger u. *W. E. Goode* (Res. Labors. of the Rohm & Haas Co., Bristol, Pa., USA). **Anionencopolymerisation: Die Unfähigkeit des Poly-(methylmethacrylsäureester)-anions, die Polymerisation von Styrol zu starten.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 400–403, 1960.)

Kürzliche Studien über die Anionencopolymerisation von Styrol und Methylmethacrylsäureester wurden hinsichtlich der Folge- und Startreaktionen unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Wird 9-Fluorenyllithium als Initiator genommen, so reagiert es nur mit dem Methylmethacrylsäureester. Da weiterhin gezeigt werden konnte, daß das Poly-methylmethacrylsäureester-anion nicht basisch genug ist, um die Polymerisation von Styrol zu starten, wird unabhängig von Temperatur-, Lösungsmittel- oder Monomerenverhältnissen kein Styrol in dem Polymer aufgefunden. Die Anwendung der Folgerungen dieser Arbeit auf kürzliche Anionencopolymerisationen und Blockcopolymerisationen wird diskutiert.

W. Eisenmann (Würzburg)

Hamann, K., W. Funke u. *H. Gilch* (Forsch.-Inst. für Pigmente u. Lacke, Stuttgart). **Strukturuntersuchung dreidimensional vernetzter Makromoleküle durch Abbaureaktionen. Beispiel: gehärtete Polyesterharze.** (Angew. Chem. **71**, 596–603, 1959.)

Gehärtete Polyesterharze haben in den letzten Jahren technisch große Bedeutung erlangt. Es wird dargelegt, in welcher Weise Abbaureaktionen geeignet sind, die Struktur vernetzter Polyesterharze aufzuklären. Aminolyse mit Benzylamin, Abbau durch Hydrazinhydrat in Dioxan und Verseifen mit Kaliumhydroxyd in Benzylalkohol gab Aufschlüsse über die Dichte der Vernetzung. Die Ergebnisse sind als Modell für andere dreidimensional vernetzte Makromoleküle von Bedeutung.

W. Eisenmann (Würzburg)

Latremouille, G. A., G. T. Merrall u. *A. M. Eastham* (Div. of Applied Chem., Nat. Res. Council, Ottawa, Canada). **Die Kationenpolymerisation von Äthylenoxyd. 3. Mitt.: Depolymerisation von Polyglykolen durch Oxoniumfluorborate.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 120–124, 1960.)

Das scheinbare Molekulargewichtsgleichgewicht von Polymeren, die aus Äthylenoxyd mit Borfluorid erhalten wurden, wird als Ergebnis eines Gleichgewichts zweier verschiedener Reaktionen betrachtet, nämlich der Polymerisation und der Depolymerisation. Es wird der Depolymerisationsprozeß diskutiert und zur Erklärung der Ergebnisse ein Mechanismus angenommen, der auf intermediären Oxoniumionen basiert.

W. Eisenmann (Würzburg)

Levy, M. u. *M. Szwarc* (Chem. Dept., Israel Inst. of Technol., Haifa, Israel, u. Chem. Dept. N. Y. State Coll. of Forestry, Syracuse, N. Y., USA). **Elektronenspin-Resonanz-Untersuchungen der anionischen Polymerisation.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 521–524, 1960.)

Die anionische Polymerisation von Styrol wurde mittels eines Elektronenspin-Resonanz-Spektrographen untersucht. Die Lösung von „lebendem" Polystyrol, die durch metallisches Kalium oder durch das Natriumsalz des α-Methylstyrol-„Tetrameren" gestartet wurde, liefert kein Signal. Andererseits liefert die Lösung von „lebendem" Polystyrol ein Signal, welches als das von Naphthalinnatrium identifiziert werden konnte, wenn sie durch dieses Reagens gestartet wurde. Die Intensität dieses Signals wurde als Funktion des Verhältnisses der Gesamtmenge des Monomers zur Gesamtmenge des Initiators (M_{total}/I_{total}) und der Temperatur untersucht, und es wurde geschlossen, daß es aus einem unvollständigen Verbrauch des Initiators während des Polymerisationsprozesses resultiert. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß ein Schritt des Startprozesses im Vergleich zu einem Elektronenverschiebungsprozeß langsam ist und einer höheren Aktivierungsenergie entspricht, als die eigentliche Reaktionskette. Die Natur dieses Schrittes wurde untersucht. Über frühere Untersuchungen des Kettenabbruchs wird berichtet.

W. Eisenmann (Würzburg)

Olah, G. A., H. W. Quinn u. *S. J. Kuhn* (Exploratory Res. Labor., Dow Chemical of Canada, Ltd., Sarnia, Ont., Canada). **Ionenpolymerisation. 1. Mitt.: Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Kationenpolymerisation von α-Olefinen durch intermediäre Carboniumionkomplexe.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 426–430, 1960.)

Der Reaktionsmechanismus der Ionenpolymerisation von α-Olefinen wurde in folgenden Systemen untersucht: Olefin—HF—BF_3, Olefin—DF—BF_3, Olefin—Alkylfluorid—BF_3, Olefin—Säurefluorid—BF_3 und Olefin—Nitrylfluorid—BF_3. In ähnlicher Weise wurden auch die Systeme Olefin—wasserfreies Silbertetrafluorborat—organisches Chlorid oder Bromid angewandt. Elektrophile aromatische Alkylierung und Kationenpolymerisation von Olefinen als Folge- und Konkurrenzreaktionen wurden durch Behandeln protonierter Alkylbenzoltetrafluorborat-Komplexe mit Olefinen untersucht.

W. Eisenmann (Würzburg)

Schulz, G. V. (Inst. für physik. Chemie der Univ. Mainz). **Zusammenhänge zwischen der Kinetik der Elementarvorgänge und der Konstitution der Makromoleküle bei Radikalpolymerisationen.** (Angew. Chem. **71**, 590–595, 1959.)

Die theoretische Erfassung von Polymerisationsvorgängen wird durch die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten und die Uneinheitlichkeit der Polymerisate kompliziert. Den „Grundreaktionen" – Radikalketten mit Kombinations- oder Disproportionierungsabbruch – überlagern sich weitere Effekte, wie Übertragungsreaktion, Selbstverzweigung, Übertragungsverzweigung und Diffusionseinflüsse. Die Summe dieser Teilreaktionen bestimmt Größe, Größenverteilung und Verzweigungsgrad der Makromoleküle sowie Art und Zahl ihrer Endgruppen.

W. Eisenmann (Würzburg)

Sumrell, G., J. Briskin, G. E. Ham und *C. H. Schramm* (Res. Labors. of J. T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, N. Y., USA). **Polymerisation von Thiomethacrylsäureestern.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4308–4310, 1959.)

Daten über die Polymerisation von sieben Thiomethacrylsäureestern werden gegeben. Die Polymeren hatten höhere Erweichungspunkte als jene der analogen Methacrylsäureester. Die primären und sekundären Alkylthiomethacrylsäureester wiesen eine Tendenz zur Bildung von verzweigten Homopolymeren und Copolymeren auf, ein auffallender Unterschied gegenüber dem Verhalten ähnlicher Ester in der Thioacrylsäureester-Reihe.

W. Eisenmann (Würzburg)

Sumrell, G., P. G. Campbell, G, E. Ham u. *C. H. Schramm* (Res. Labors. of T. J. Baker Chemical Co., Phillipsburg, N. J., USA). **Darstellung und Polymerisation von einigen neuen Arylmethacrylsäureestern.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4310–4313, 1959.)

Eine Anzahl neuer halogenierter Phenylmethacrylsäureester wurde dargestellt und durch Erhitzen für sich oder in Gegenwart freier Radikalkatalysatoren polymerisiert. Diese Polymeren waren klar und transparent, jedoch hart und brüchig. Es wurde gefunden, daß mindestens drei Chloratome in den Arylmethacrylsäureestern und ihren Homopolymeren nötig sind, um ihnen Feuerbeständigkeit zu verleihen. Die Beziehung zwischen den Erweichungspunkten der Polymeren und der Struktur der Monomeren wird diskutiert.

W. Eisenmann (Würzburg)

Tobolsky, A. V. u. *A. Eisenberg* (Frick Chem. Labor., Univ., Princeton, N. J., USA). **Eine allgemeine Behandlung des Polymerisationsgleichgewichts.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 289–293, 1960.)

Eine allgemeine Theorie des Polymerisationsgleichgewichts wird gegeben, wobei drei chemische Kategorien erörtert werden: Das Polymerisationsgleichgewicht in Gegenwart eines Initiators, z. B. Caprolactam in Gegenwart von Wasser, Amin oder organischer Säure, und zwei Kategorien, die keinen Initiator benötigen, z. B. Schwefel bzw. Vinylmonomere. Zwei mathematische Annäherungen werden betrachtet. In gewissen Fällen erlauben die chemischen Tatsachen und die experimentellen Ergebnisse eine auf einer einzigen Gleichgewichtskonstanten beruhende Behandlung. In sehr vielen Fällen werden zwei Konstanten benötigt, z. B. bei der Polymerisation von Caprolactam, gestartet durch Wasser, und bei der Polymerisation von Schwefel. Es wird angenommen, daß zur Beschreibung des Polymerisationsgleichgewichts von Vinylmonomeren ebenfalls zwei Konstanten nötig sind.

W. Eisenmann (Würzburg)

Welch, F. J. (Res. Dept., Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W. Va., USA). **Die Polymerisation von Styrol mit n-Butyllithium.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1345–1348, 1959.)

Die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol, durch *n*-Butyllithium initiiert, wurde bei Temperaturen zwischen 20° und 50° in Benzol- und Toluollösung untersucht. Für Butyllithiumkonzentrationen geringer als 0,02 *n* ist die Kettenwachstumsgeschwindigkeit proportional sowohl der Katalysator- als auch der Styrolkonzentration. Bei höheren Katalysatorkonzentrationen ist die Geschwindigkeit proportional der Monomerenkonzentration und unabhängig von der Katalysatorkonzentration. Der Polymerisationsgrad wird bestimmt durch das Verhältnis von Monomer zu

Katalysator. Eine Abbruchreaktion tritt nicht auf. Die Initiierungsgeschwindigkeit beträgt ungefähr $^1/_5$ der Wachstumsgeschwindigkeit, die Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion 17 kcal/Mol. Ein Polymerisationsmechanismus zur Deutung der beobachteten Ergebnisse wird vergeschlagen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Ziegler, K. (Max-Planck-Inst. für Kohlenforsch. Mülheim-Ruhr). **Die Polymerisation (von Äthylen) mit Metallalkylen der 1. bis 3. Gruppe.** (Angew. Chem. **71**, 623–625, 1959.)

Bei den Aluminiumtrialkylen ist der Übergang von den monomeren Formen mit Elektronenlücke zu den dimeren Assoziaten mit „electron deficient bond" von einem Verschwinden der Additionsfähigkeit an Äthylen begleitet. Diese experimentell wohlbegründete Tatsache wird zu Überlegungen von *F. Patat* und *H. Sinn* in Beziehung gesetzt.

W. Eisenmann (Würzburg)

f) Biologie und Medizin

Arnon, D. I. (Lab. of Plant Physiol., Univ. of Physiol., Berkeley, Cal., USA). **Umwandlung von Licht in chemische Energie bei der Photosynthese.** (Nature **184**, 10–21, 1959.)

Übersichtsarbeit über die neuere Entwicklung der Betrachtungsweise der photochemischen Reaktionen bei der Photosynthese, die sich vor allem auf die experimentellen Erkenntnisse stützt, die der Verfasser und seine Mitarbeiter bei Versuchen mit isolierten Chloroplasten und zellenfreien Präparaten des Photo-autotrophen S-Bakteriums *Chromatium* gewinnen konnten und nach denen eher die photosynthetische Phosphorylierung als die Photolyse des Wassers das gemeinsame Kriterium der Photosynthese in Bakterien und grünen Pflanzen bildet. Die eingehend beschriebene Theorie führt zu der Folgerung, daß selbst in grünen Pflanzen die Umwandlung von Licht in chemische Energie enger mit dem P verknüpft ist als mit der CO_2-Assimilation. Dieser Energieumwandlungsprozeß, der in den P-Stoffwechsel eingreift, ist in grünen Pflanzen, nicht jedoch in photosynthetischen Bakterien, von der Bildung eines CO_2-Reduktors und O_2-Entwicklung begleitet. – 82 Literaturangaben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Brenner, S., G. Streisinger, R. W. Horne, S. P. Champe, L. Barnett, S. Benzer u. *M. W. Rees* (Med. Res. Council Unit for molecul. Biol. and Electron Microsc. Group, Cavendish Lab. u. Dept. of Biochem., Univ., Cambridge, Großbritannien). **Strukturkomponenten der Bakteriophage.** (J. Molecular Biol. **1**, 281–292, 1959.)

Ein Verfahren zur wirksamen Aufspaltung der geradzahligen T-Bacteriophagen in Strukturkomponenten wird beschrieben. Die einzelnen Komponenten wurden im Elektronenmikroskop unter Anwendung der Phosphorwolframat-Methode, sowie durch chemische und physikalische Methoden charakterisiert. Demnach besteht der Schwanz der Bacteriophage aus einer Scheide, die einen Kern umgibt, an dem die Schwanzfasern hängen. Die Scheide ist wahrscheinlich aus helixartig angeordneten Untereinheiten aufgebaut, die einen Hohlzylinder bilden. Es ließ sich zeigen, daß die Scheide in Richtung der Achse kontrahierbar ist. ferner daß bei der Kontraktion der Durchmesser zunimmt und damit das Volumen der Scheide annähernd konstant bleibt. Auch der Kern des Schwanzes wurde als Hohlzylinder festgestellt, dessen zentrale Öffnung einen Durchmesser von 25 Å hat. Die chemische Untersuchung zeigte, daß die Scheide aus etwa 200 Untereinheiten vom Molekulargewicht ~ 50000 besteht. In den Scheiden ließ sich keine N-Aminosäuren-Endgruppe feststellen. Weiter ließ sich zeigen, daß die Kopf-Membran der Phage aus einer größeren Zahl von Untereinheiten besteht, deren Molekulargewicht etwa 80000 beträgt. Das Molekulargewicht der Untereinheiten der Schwanzfasern beträgt mindestens 100000. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Kopf, Scheide und Schwanzfasern der Phage bildenden Proteine verschiedene Primärstrukturen besitzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Edwards, M., G. A. Kerkut, K. A. Munday, D. J. Ingram, M. C. Saxena u. *K. Leach* (Dept. of Biochem. and Physiol. u. Dept. of Electronics, Southampton, Großbritannien). **Elektronenspinresonanz-Untersuchungen von Allium cepa und Calliphora vomitoria.** (Nature **184**, 1402–1403, 1959.)

Auf 90° K abgekühlte Samen der Zwiebel Allium cepa zeigten einen starken Elektronenspinresonanzeffekt gegenüber einer Trägerwelle von 9000 MHz und einem Magnetfeld von 3000 Gauss. Während des Keimprozesses wurde der Effekt zunächst laufend schwächer, um 10 Stunden nach der Hydratation der Samen einen Minimalwert zu erreichen, worauf 15 Stunden später ein Maximum und schließlich 54 Stunden nach der Hydratation wieder ein Minimum folgten. Der Maximalwert wurde zum gleichen Zeitpunkt erreicht (25 Stunden nach Beginn des Keimens), zu dem nach Durchbrechen der Samenschale der Luftsauerstoff freien Zutritt zur Zelle gewann. – Junge Larven der Fliege Calliphora vomitoria gaben nur schwachen Elektronenspinresonanzeffekt, dagegen reagierten ältere Larven stärker, noch stärker Puppen und vollentwickelte Fliegen, letztere selbst nach Abtötung. In diesem Falle führt man den Effekt auf die Bildung der für die Pigmentierung verantwortlichen Melanine zurück, die auch nach Extraktion aus den Präparaten deutliche Elektronenspinresonanz zeigen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ekert, B. u. *R. Monier* (Lab. de Biochimie, Fondation Curie, Paris, Frankreich). **Versuch zur Photorestaurierung des Diphosphopyridinnucleotids nach vorausgegangener UV-Bestrahlung.** (Bull. Soc. chim. biol. **40**, 793–797, 1958.)

Durch Versuche an wäßrigen Lösungen (Konzentration 300 μg/ml) des Diphosphopyridinnucleotids in 0,1 mol. Phosphatpuffer von $p_H = 7$ konnte gezeigt werden, daß die durch UV-Bestrahlung (Intensitätsmaximum bei 2537 Å) zerstörte Coenzym-Aktivität dieser Substanz im Gegensatz zu den Vermutungen von *Wells* (Science **124**, 31, 1956) sich nicht direkt durch Beleuchtung mit sichtbarem Licht teilweise aufheben läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Goreczky, L. (MAV-Hosp. and Policlinic, Central Lab., Budapest, Ungar. Volksrepubl.). **Präparative, elektrophoretische Untersuchungen von bestimmten Immunkörpern.** (Clinica chimica acta **5**, 100–102, 1960.)

Bei präparativen elektrophoretischen Untersuchungen ergab sich ein Zusammenhang zwischen dem Volumen des angewandten Serums und dem Auftreten von Immunkörpern in den verschiedenen

Fraktionen. Für Hämolysine und Antistreptolysine konnte gezeigt werden, daß ihre Verteilung in den Fraktionen vom Volumen des angewandten Serums abhängt. Die Ausbreitung der Immunkörper unter die schneller wandernden Globuline ist umso deutlicher, je mehr Serum verwendet wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Goutier, R. (Lab. de Pathol. Générale u. Lab. de Recherches pour la Protection des Populations civiles, Liège, Belgien). **Die saure Desoxyribonuclease der Milz von normalen und von durch Cysteamin geschützten Ratten nach Bestrahlung.** (Arch. Int. Physiol. Biochim. **67**, 15–23, 1959.)

Albinoratten mit 130–190 g Körpergewicht wurden nach intraperitonealer Injektion von 70 μMol/100 g von Cysteaminhydrochlorid oder eines gleichen Volumens an 0,9%iger NaCl-Lösung einer Ganzkörper-Röntgenbestrahlung ausgesetzt und zwischen 15 min und 5 Tagen danach zur Bestimmung des Gehaltes an Desoxyribonucleinsäure ihrer Milz und der Aktivität der darin vorhandenen sauren Desoxyribonuclease getötet. Man fand, daß innerhalb 2 Tagen nach dem Strahleninsult sich Vergleichstiere und geschützte Ratten gleich verhalten: die Aktivität der Desoxyribonuclease der Milz erfährt eine beträchtliche Steigerung, während der Gehalt an Desoxyribonucleinsäure absinkt. Während aber nach diesem Zeitraum die Aktivität des Enzyms bei den Vergleichstieren noch weiter zunimmt, stabilisert sie sich bei den geschützten Tieren, entsprechend wird bei letzteren der Desoxyribonucleinsäuregehalt allmählich größer, während er bei den ungeschützten Ratten sehr niedrige Werte erreicht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Singer, S. J., J. E. Fothergill u. *J. R. Shainoff* (Sterling Chem., Labor., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Eine allgemeine Methode zur Isolierung von Antikörpern.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 565–571, 1960.)

Eine einfache und allgemeine Methode zur Isolierung von reinen Antikörpern wird beschrieben, insbesondere von solchen, die gegen Proteinantigene wirksam sind. Das wesentliche Merkmal der Methode ist die Anwendung eines thiolierten Antigens, um den spezifischen Antikörper zu fällen, und die nachfolgende Entfernung des thiolierten Antigens durch Vernetzung mittels einer bifunktionellen organischen Quecksilberverbindung. Die Einzelheiten dieser Methode wurden sorgfältig untersucht. Antikörper zu 3 Proteinantigenen, Rinder-Serumalbumin, Ovalbumin und Ribonuclease wurden isoliert und es wurde gezeigt, daß sie zu mindestens 98% rein und aktiv sind.

W. Eisenmann (Würzburg)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Binford, J. S. jr. u. *A. M. Gessler* (Dept. of Chem., Univ. of Texas u. Chem. Res. Div., Esso Co., Linden N. J., USA). **Die Adsorption von langkettigen Polymeren an Ruß über mehrere Segmente.** (J. Physic. Chem. **63**, 1376–1378, 1959.)

Es wurden Lösungen von Butylkautschuk in Tetrachlorkohlenstoff und Hexan hergestellt und mit wechselnden Mengen an Ruß bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Der adsorbierte Anteil wurde durch Abfiltrieren der Lösung und gravimetrische Bestimmung ermittelt. Bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff findet keine Adsorption statt, da die Wechselwirkungskräfte zwischen dem Lösungsmittel und dem Polymer so groß sind, daß die übrigbleibenden Kräfte zur Adsorption nicht mehr ausreichen. Der verwendete Ruß ist sehr hochmolekular; er enthält mehrere Prozent Sauerstoff und 0,5% Wasserstoff.

Es werden mehrere Polymerprodukte mit verschiedenem Gehalt an Doppelbindungen und verschiedenem Molekulargewicht untersucht. Wenn die Adsorption chemisch bedingt wäre, müßten die Adsorptionskräfte besonders an den Doppelbindungen angreifen; es wird jedoch gefunden, daß die Anzahl der Doppelbindungen keinen Einfluß auf die Adsorptionsisothermen hat.

Die Adsorptionsisothermen hängen jedoch stark ab vom Molekulargewicht und somit von der Kettenlänge. Es wird nachgewiesen, daß die Kettenmoleküle nicht nur an einer Stelle an das Adsorbens gebunden sind und mit dem freien Teil in das Lösungsmittel hineinragen, sondern daß sowohl die langen als auch die kurzen Ketten flach auf der äußeren Oberfläche der Rußteilchen liegen und an mehreren Segmenten gebunden sind. Die innere aktive Oberfläche des Adsorbens spielt keine Rolle. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Clampitt, B. H. u. *D. E. German* (Phys. Sci. Staff, Boeing Airplane Comp., Wichita Div., Wichita, Kans., USA). **Die Adsorption an porösen Festkörpern.** (J. Physic. Chem. **64**, 284–286, 1960.)

Die ursprüngliche *Brunauer-Emmett-Teller*-Theorie der Adsorption wurde unter Mitarbeit von *Deming-Deming* ausgedehnt, um die Adsorption an porösen Feststoffen einzuschließen. Diese Theorie führt zu einer Gleichung mit 4 Konstanten, von denen 2 in der Originaltheorie auftreten, während die beiden anderen nur für Adsorbentien mit kapillaren Poren gelten. Die Konstante „c" der BET-Gleichung wurde kürzlich modifiziert, um Adsorptionswärmen in bessere Übereinstimmung mit kalorimetrischen Wärmewerten zu bringen. Es wird nun versucht, diese Ergebnisse auszudehnen, damit die BDDT-Theorie eingeschlossen wird. Es wird gezeigt, daß eine der neuen Konstanten sich als Eigenart des Adsorptionsmittels erweist und leicht, auch ohne die Adsorptionsexperimente ausführen zu müssen, bestimmt werden kann. Eine Methode der Ableitung der Konstanten wird angegeben und an Hand der besten und schlechtesten experimentell bestimmten Diagramme die für diesen Fall modifizierte BDDT-Gleichung diskutiert. Ein Weg zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen zeigt, daß die zusätzliche Adsorptionsenergie als notwendige Folgerung aus der BDDT-Gleichung von der Temperatur unabhängig ist.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Freeman, M. P. (Dept. of Chem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Die quantenmechanische Korrektur für die van der Waals-Wechselwirkung zwischen leichten Gasen und Oberflächen bei hohen Temperaturen. Eine neue Methode zur Oberflächenbestimmung.** (J. Physic. Chem. **64**, 32–37, 1960.)

Es wird über ein Experiment berichtet, in welchem die exakte Größe des Einflusses des negativen diskreten Energiewalles der potentiellen Energie einer Gas-Oberfläche-Wechselwirkung bestimmt wird. Der Versuch schließt die Oberflächenwechselwirkung bei zwei Gasmolekülarten ein, die sich nur

in der Masse – Wasserstoff und Deuterium bei 1700 m² Oberfläche einer veraschten Holzkohle-unterscheiden, sowie die Interpretation der erhaltenen Daten durch die Zustandsgleichung bei höheren Temperaturen, wie sie für eine „fast klassische" quantenmechanische Aufgabe modifiziert wurde. Die quantitative Übereinstimmung unabhängig voneinander erhaltener Parameter zeigt, daß die quantenmechanische Zustandsgleichung für die leichten Gase mindestens so gut ist wie die klassische Gleichung zur Interpretation der Daten für schwere Gase.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Davydov, A. T., R. F. Skoblionok (Staatsuniv. „A. M. Gorki", Charkov, UdSSR). **Einfluß des Mediums auf die Ionenaustausch-Adsorption: Die Abhängigkeit der Austauschkonstanten von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.** (Žurnal fiz. chim. **32**, 1703–1710, 1958.)

Die Wirkung der DK des Lösungsmittels (ε) auf die Ionenaustauschkonstante K besteht, wie durch Untersuchung des Ionenaustausches zwischen wäßrigen Lösungen von LiCl, NaCl und KCl und den Ca- bzw. Ba-Formen von Kaolinit, Glaukonit und Wolkonskoit bestätigt wird, im wesentlichen aus einer Wirkung auf die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Ionen. Es wurde gefunden, daß die Abhängigkeit $\log K = f(1/\varepsilon)$ am besten durch eine Kurve 2. Grades dargestellt wird, welche durch die Dimensionen der am Austausch beteiligten Ionen, deren Solvatation und durch die Ionenstärke in der Lösung bestimmt ist.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Jarvis, N. L. und *W. A. Zisman* (U. S. Naval Res. Lab., Washington, D. C., USA). **Grenzflächenaktivität fluorierter organischer Verbindungen an Grenzflächen organische Flüssigkeit/Luft. 2. Oberflächenspannung/Konzentration-Kurven, Adsorptionsisothermen und Schub-Fläche-Isothermen für partiell fluorierte Carboxylester.** (J. Physic. Chem. **64**, 150–157, 1960.)

Oberflächenspannung / Konzentration - Kurven für mehrere partiell fluorierte Verbindungen mit 1, 2 oder 3 Estergruppen wurden in einer Reihe von unpolaren und polaren Lösungsmitteln gemessen. Die Oberflächenaktivität hängt vor allem von dem Verhältnis zwischen den organophoben und den organophilen Teilen des Moleküls ab. Als organophobe Gruppen kommen in erster Linie die fluorierten Ketten, als organophile die Kohlenwasserstoffketten in Betracht. Außerdem spielen noch bestimmte Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, sowie die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels und die Löslichkeit eine Rolle. Aus den Oberflächenspannungskurven wurden nach der *Gibbs*schen Gleichung die Adsorptionsisothermen und die Schub/Fläche-Diagramme berechnet. Die Adsorption erfolgt in monomolekularen Filmen. Die Orientierung der Moleküle im Film und damit auch ihr minimaler Flächenbedarf hängen nicht nur von ihrer Struktur, sondern auch von ihrer Löslichkeit und der Assoziation mit dem Lösungsmittel ab. *H. Lange* (Düsseldorf)

Jarvis, N. L. und *W. A. Zisman* (U. S. Naval Res. Lab., Washington, D. C., USA). **Grenzflächenaktivität fluorierter organischer Verbindungen an Grenzflächen organische Flüssigkeit/Luft. 3. Zustandgleichung der adsorbierten monomolekularen Schichten und Adsorptionsarbeit für eine Fluorkohlenstoffgruppe.** (J. Physic. Chem. **64**, 157 bis 160, 1960.)

Die in der vorhergehenden Veröffentlichung (s. vorst. Referat) beschriebenen Schub/Fläche (F, A)-Diagramme stehen in guter Übereinstimmung mit der Zustandgleichung $(F + a/A^2)(A - A_0) = kT$, wenn der Eigenflächenbedarf A_0 gleich 31 Å² gesetzt wird. Die Konstante a, welche ein Maß für die Kohäsion innerhalb des Filmes ist, nimmt erwartungsgemäß mit steigendem Fluorierungsgrad und mit steigender Zahl assoziierender Gruppen ab. Der Einfluß des Lösungsmittels macht sich darin bemerkbar, daß a mit abnehmender Löslichkeit größer wird. Aus den Adsorptionsisothermen homologer Fluorester (s. vorst. Ref.) wurde die reversible Adsorptionsarbeit $\Delta\lambda$ pro CF_2-Gruppe berechnet. Sie ist eine lineare Funktion der Oberflächenspannung. Die Extrapolation auf die Grenzfläche Wasser/Luft ergibt einen Wert für $\Delta\lambda$, der befriedigend mit dem übereinstimmt, der aus früher gemessenen Oberflächenspannungskurven fluorierter Verbindungen in Wasser erhalten wird.

H. Lange (Düsseldorf)

Kiselev, A. V., N. V. Kovaleva, V. A. Sinicyn, E. V. Chrapova (Moskauer Staatsuniv. „M. W. Lomonosov", Lab. für Adsorptionsforsch.; Inst. f. physikal. Chemie der Akad. der Wissensch. der UdSSR, Labor für Sorptionsprozesse, Moskau, UdSSR). **Das Auftreten von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung bei der Adsorption von Dämpfen an graphitisiertem Ruß. 2. Anwendung der Adsorptionsisothermen-Gleichungen für die Beschreibung der experimentellen Daten.** (Kolloidnyj Žurnal **20** [1948] 444/55).

Literaturdaten der Adsorption von Kohlenwasserstoffen, Stickstoff, Argon, Krypton, Schwefeldioxyd, Ammoniak, Methylamin, Methanol- und Wasserdampf an graphitisiertem Ruß wurden auf ihre Verträglichkeit mit 4 Adsorptionsisothermengleichungen, bei denen neben der Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkung auch die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung berücksichtigt ist, geprüft. Von diesen Gleichungen, deren erste von *Kiselev* [1], *Hill* [2] und von *Fowler* und *Guggenheim* [3] stammen, und deren letzte eine Kombination der BET-Gleichung mit der Gl. [1] von *Kiselev* darstellt, geben Gl. [1] und [4] die Versuchsisothermen im Gebiet der monomolekularen Adsorption und des Beginns der polymolekularen Adsorption befriedigend wieder.

Die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat nimmt in der Reihenfolge: n-Alkane, N_2, Ar, Kr, SO_2, CH_3NH_2, CH_3OH, H_2O ab, während gleichzeitig die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zunimmt. Entsprechend ändert sich die Form der Isotherme: Die n-Alkane haben im Anfangsteil konvexe Isothermen mit einem Wendepunkt; bei N_2, Ar, Kr, SO_2, CH_3NH_2 und CH_3OH wird eine anfangs konkave Kurve mit 2 Wendepunkten erhalten, während die für H_2O geltende Kurve konkav ist und keinen Wendepunkt aufweist. Die Adsorptionsisotherme für NH_3 ist in einem größeren Bereich ebenfalls konkav.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Kishimoto, A. u. *K. Matsumoto* (Physic. Chem. Lab., Dept. of Fisheries, Univ. of Kyoto, Maizuru, Japan). **Die Diffusion von Allylchlorid in Polyvinylacetat bei 40°.** (J. Physic. Chem. **63**, 1529–1531, 1959.)

Die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit von Allylchloriddämpfen an Folien aus Poly-

vinylacetat wurde gemessen. Der Diffusionskoeffizient für Desorption und Adsorption wurde nach folgender Formel ermittelt:

$$Q/Q_0 = 4\, D_a^{1/2} \cdot t^{1/2}/\pi^{1/2} \cdot \chi$$

Q ist die Menge an adsorbierter Substanz, Q_0 die Menge im Gleichgewicht, χ ist die Foliendicke.

Nach einer von *Crank* angegebenen Formel wurde der integrale Diffusionskoeffizient nach der Formel $\overline{D} = 1/2\,(D_a - D_d)$ ermittelt.

Es ergab sich, daß eine exponentielle Abhängigkeit des integralen Diffusionskoeffizienten von der Konzentration des eindringenden Lösungsmittels vorliegt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Messungen anderer Autoren überein, die teilweise nach der gleichen Methode, teilweise nach der Methode des „Stationären Zustandes" gearbeitet haben, vorausgesetzt, daß alle Messungen oberhalb der Glastemperatur erfolgt sind. Unterhalb der Glastemperatur gilt das Gesetz nicht.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Nelson, F., R. M. Rush u. *K. A. Kraus* (Oak Ridge Nat. Labor., Chem. Div., Oak Ridge, Tenn., USA). **Studien über Anionenaustausch. 27. Mitt.: Adsorbierbarkeit einer Anzahl Elemente in HCl—HF-Lösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 339–348, 1960.)

In Erweiterung früherer Studien über die Adsorption von metallischen Elementen aus HCl–HF-Lösungen durch Anionenaustauscher wurden weitere 19 Elemente, einschließlich einiger Elemente der Gruppen 2, 3, 4, 5 und einiger Übergangselemente, bei konstanter HF-Konzentration (1 Mol) und wechselnder HCl-Konzentration (0,1–11 Mol) untersucht. Die Daten werden mit den Adsorbierbarkeiten in HF-freien HCl-Lösungen verglichen. Für einige Elemente werden neue Daten veröffentlicht: Fe(III), Tl(III), Sn(II), Sn(IV), Sb(III) und Sb(V). Viele Elemente, die aus HCl-Lösungen nicht adsorbierbar sind, werden auch aus HCl—HF-Mischungen nicht adsorbiert. Diese Gruppe schließt sogar so hochwertige Ionen wie Al(III), Y(III), seltene Erden [Eu(III)], Th(IV) und V(IV) ein. Be(II) zeigt etwas Adsorption bei niedriger HCl-Konzentration in Gegenwart 1-mol. HF. Die Adsorptionsfunktionen vieler aus HCl-Lösungen adsorbierbarer Elemente zeigen nur geringe Veränderungen beim Zusatz von HF. Bei anderen Elementen können sich die Adsorptionsfunktionen wesentlich ändern. Dies wurde schon früher für eine Anzahl von Elementen der 4., 5. und 6. Gruppe und wird hier für Sc(III), Ti(IV), Fe(II), Ga(III), Ge(IV), Sn(II), Sn(IV), Sb(III) und Sb(V) gezeigt. Aus den Adsorptionsfunktionen in HCl und HCl—HF erhält man Schätzungen über den Umfang der Fluorid-Komplexbildung. Es wird die Anwendung der Adsorptionsdaten für Trennungen diskutiert und an typischen Beispielen erläutert.

W. Eisenmann (Würzburg)

Rogers, C. E., V. Stannett u. *M. Szwarc* (Dept. of Chem., State Univ. Coll. of Forestry, Syracuse, N. Y., USA). **Die Adsorption von organischen Dämpfen an Polyäthylen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1406–1413, 1959.)

Polyäthylenfolien mit verschiedenem Grad an Kristallinität wurden der Einwirkung von organischen Dämpfen ausgesetzt. Nach Gleichgewichtseinstellung wurden die Volumbrüche von Adsorbens und adsorbiertem Dampf ermittelt. Der Dampfdruck wurde über einen weiten Bereich variiert.

Es wird angenommen, daß die kristallinen Bereiche für das Lösungsmittel undurchdringlich sind und als Bindeglieder zwischen den gequollenen Bereichen dienen.

Mittels einer von *Flory* angegebenen Gleichung wird aus den Meßwerten die molare freie Energie für Quellung und Lösung berechnet. Unter Verwendung dieser Werte wurde der von *Flory* und *Huggins* definierte Wechselwirkungsparameter μ berechnet. Die gefundenen μ-Werte stimmen gut mit Werten überein, die auf andere Weise gefunden wurden.

P. Kirchner (Brelin-Dahlem)

Wade, W. H., R. L. Every u. *N. Hackerman* (Dept. of Chem., Univ. of Texas, Austin, Tex., USA). **Immersionswärmen. 3. Der Einfluß der Substratstruktur auf das SiO_2-H_2O-System.** (J. Physic. Chem. **64**, 355–358, 1960.)

Es ist festgestellt worden, daß die Oberflächenhydratation von SiO_2-Partikeln eine Silanolstruktur ergibt. Diese spielt zweifellos eine wichtige Rolle bei der Wechselwirkung der H_2-Bindung zwischen SiO_2 und dem absorbierten Wassermolekül. Die Oberflächendehydrierung des SiO_2 ist bei erhöhten Temperaturen eine endotherme Umwandlung zur gestreckten SiO–Si-Brückenstruktur nach Art der Siloxane. Messungen der Immersionswärme gestatten keine absolute Bestimmung der Oberflächenenergien fester Stoffe, sondern sie ermöglichen nur die Messung relativer Unterschiede zwischen Oberflächen verschiedener Struktur. Frühere mikrokalorimetrische Messungen ergaben unerwartete Ergebnisse, da gefunden wurde, daß die Immersionswärme pro cm² Kieselsäure in Wasser mit zunehmender Partikelgröße anwächst. Dieser Einfluß wurde erneut untersucht und die Veränderung in der Oberfläche als Funktion der Gasbildungstemperatur angegeben. Diese Arbeit ist mit Betrachtungen über Gewichtsverlust und Adsorption verknüpft. Es wird festgestellt, daß es noch nicht möglich ist, die SiO_2-Oberfläche auf Grund der bisherigen Kenntnisse zu charakterisieren. Die Oberflächenveränderung durch thermische Behandlung zeigt, daß der amorphe Charakter die Immersionswärme ΔH_i stark reduziert. Quantitative Aussagen erfordern großen Rechenaufwand und sind nicht allgemein gültig.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

White, C. G. C. u. *S. Helf*. **Oberflächenphänomene an Festkörpern – eine Literaturübersicht.** (Feltman Res. and Engng. Lab., Picatinny Arsenal, Dover, N. J., Techn. Rep. 2566 [Mai 1959], U. S. – I. D. PBX – 151 846.)

Eine zur Einführung sehr gute, kurze und klare Übersicht über die Theorie der Adsorption aus der Gasphase und aus Lösungen, sowie über die Methoden zur Messung von Adsorptionsisothermen und Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern. Den Abschluß bildet eine Literaturzusammenstellung über die Anwendung von Radioisotopen zur Untersuchung von Oberflächeneigenschaften und -vorgängen.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Bowers, R. C. u. *A. M. Wilson* (Dept. of Chem., Northwestern Univ., Evanston, Ill., USA). **Voltametrische Membranelektroden. 2. Mitt.: Strom/Spannungskurven von reversiblen und irreversiblen Elektrodenprozessen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1840–1843, 1959.)

Zur Messung wird eine Quecksilber-Membranelektrode benutzt; die genaue Beschreibung der Elektrode ist im 1. Teil der Arbeit. Als Membran dient eine Cellophanfolie. Die erhaltenen Strom/Spannungskurven für reversible und irreversible Elektrodenprozesse lassen sich quantitativ interpretieren unter der Voraussetzung, daß sich in der Membrandiffusionsschicht sehr rasch ein linearer Konzentrationsgradient einstellt. Als reversibles System wird Chinon-Hydrochinon benutzt. Kriterien für die Reversibilität eines Elektrodenprozesses werden aufgestellt. Irreversible Systeme liegen bei der kathodischen Reduktion von Thallium- und Nickelionen vor.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Chattoraj, D. K. und *H. B. Bull* (Biochem. Dept., State Univ. of Iowa City, Ia., USA). **Elektrophorese und Oberflächenladung.** (J. Physic. Chem. **63**, 1809–1813, 1959.)

Die durch Adsorption von langkettigen Ionen – $C_{12}H_{25}SO_4^-$ bzw. $C_{18}H_{37}NH_3^+$ – an der Grenzfläche Paraffinöl/Wasser erzeugte Ladungsdichte wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung nach der *Gibbs*schen Gleichung sowie aus dem elektrokinetischen Potential nach der *Gouy*schen Gleichung berechnet. Bei dem langkettigen Kation stimmen die nach beiden Methoden erhaltenen Werte über einen gewissen Konzentrationsbereich recht gut miteinander überein. Bei dem langkettigen Anion ergibt nur die Extrapolation auf die Konzentration Null eine angenäherte Übereinstimmung. Die aus der p_H-Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials berechneten scheinbaren pK-Werte in der Adsorptionsschicht stehen mit theoretischen Erwartungen im Einklang. *H. Lange* (Düsseldorf)

Dougherty, T. J. und *I. M. Krieger* (Dept. of Chem. and Chem. Engng., Case Inst. of Technol., Cleveland, O., USA). **Potential um eine geladene kolloide Kugel.** (J. Physic. Chem. **63**, 1869–1872, 1959.)

Es wird eine Näherungslösung der *Poisson-Boltzmann*-Gleichung für den kugelsymmetrischen Fall abgeleitet. Die Lösung schließt die *Debye-Hückel*-Näherung und die bekannte Lösung für die ebene Platte als Spezialfälle mit ein.

H. Lange (Düsseldorf)

Matsuda, H. u. *P. Delahay* (Coates Chem. Lab., Louisiana State Univ., Baton Rouge, La., USA). **Die Doppelschichtstruktur und Relaxationsmethoden für schnelle Elektrodenprozesse. 1. Die galvanostatische Doppelschichtmethode.** (J. Physic. Chem. **64**, 332–336, 1960.)

Die Struktur der Doppelschicht an der Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt wird bei der Lösung von Randwertproblemen bei Relaxationsmethoden der elektrochemischen Kinetik vernachlässigt. Diese Vereinfachung ist völlig zulässig für nicht zu schnelle Elektrodenprozesse, bei welchen die Dicke der Diffusionsschicht wesentlich größer ist als die der diffusen Doppelschicht. Hier wird für Prozesse mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 0,01 bis 0,1 $cm \cdot sec^{-1}$ gezeigt, daß die Struktur der Doppelschicht bei Randwertproblemen berücksichtigt werden muß. Es wird eine Gleichung für die Überspannung/Aufladezeit-Kurve nach der galvanostatischen Doppelimpulsmethode entwickelt und gezeigt, daß einfache Modifizierungen der Ausdrücke für die Stromdichte und die Übergangskoeffizienten unter diesen Bedingungen auch zu einer anwendbaren Gleichung führen. Abnorm hohe Übergangskoeffizienten, von denen kürzlich durch *Barker* und *Randles* berichtet wurde, werden gedeutet und eine ausführliche mathematische Analyse angegeben. Die Erkenntnisse sollen auch noch auf Wechselstrommethoden ausgedehnt werden. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Matsuda, H. (Coates Chem. Lab., Louisiana State Univ., Baton Rouge, La., USA). **Die Doppelschichtstruktur und Relaxationsmethoden für schnelle Elektrodenprozesse. 2. Faraday-Impedanzmessungen.** (J. Physic. Chem. **64**, 339–341, 1960.)

In früheren Arbeiten wurde festgestellt, daß die Struktur der Doppelschicht bei der Lösung von Randwertaufgaben zur Analyse von Relaxationsmethoden sehr schneller Elektrodenprozesse berücksichtigt werden muß. Eine ausführliche Behandlung wurde bei Abwesenheit von spezifischer Adsorption an der Elektrode durch die galvanostatische Doppelimpulsmethode mitgeteilt. Hierbei wurde die Aufladungszeit der Doppelschicht erheblich abgekürzt, so daß Anfangs-Überspannungen bei konstantem Strom innerhalb sehr kurzer Zeit meßbar waren. Diese Versuche wurden jetzt auf Messungen von *Faraday*-Impedanzen ausgedehnt. Es wird gezeigt, daß die klassische Theorie anwendbar ist, daß aber die gemessenen Stromdichten und Übergangskoeffizienten einer Korrektur bedürfen. Der ebenfalls beeinflußte Phasenwinkel kann $\pi/4$ überschreiten, wenn die Komponenten in der diffusen Doppelschicht starker Anziehung unterliegen. Diese Beobachtungen wurden schon von *Laitinen* und *Randles* für schnelle Elektrodenprozesse von Körpern, die an der Elektrodenoberfläche adsorbiert wurden, mitgeteilt. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Matsuda, H. (Coates Chemical Lab., Louisiana State Univ., Baton Rouge, La., USA). **Die Doppelschichtstruktur und Elektrodenprozesse mit vorhergehender chemischer Reaktion.** (J. Physic. Chem. **64**, 336–339, 1960.)

In früheren Untersuchungen wurde festgestellt, daß die polarographischen und galvanostatischen Charakteristika kinetischer Prozesse angenähert durch *Boltzmann*-Korrekturen für die Konzentrationen der beteiligten Stoffe berechnet werden können. Hier wird nun eine Analyse des Einflusses der Doppelschichtstruktur auf Elektrodenprozesse beschrieben, bei einer vorausgehenden chemischen Reaktion pseudoerster Ordnung. In dieser soll eine nicht reduzierbare (bzw. oxydierbare) Substanz in eine reduzierbare (bzw. oxydierbare) übergeführt werden. Die Konzentrationen der Reaktionsprodukte werden theoretisch aus der *Gouy-Chapman*-Theorie abgeleitet und verschiedene spezielle Formen der resultierenden Gleichungen mitgeteilt. Es wird gezeigt, daß die Größe der Doppelschichteinflüsse unter anderen Faktoren vom Verhältnis der diffusen Doppelschichtdicke $1/K$ zur Dicke der Reaktionsschicht μ abhängt. Wenn $1/K$ viel kleiner als μ ist, tritt fast überhaupt kein Doppelschichteffekt auf. Im anderen Fall ist er über die einfache *Boltzmann*-Verteilung zu analysieren. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Myers, R. R. u. *A. F. Lewis* (Lehigh Univ., Bethlehem, Pa., USA). **Eine elektrokinetische Annäherung an die Energetik der Grenzfläche Quarz/Elektrolytlösung.** (J. Physic. Chem. **64**, 196–198, 1960.)

Die Strömungspotentiale E für verschiedene Elektrolytlösungen an Quarzwolle wurden unter Variierung des angelegten Strömungsdrucks ΔP bei einer Reihe von Temperaturen zwischen 25 und 63° gemessen. Der Quotient $\Delta P/E$ wird als Maß für die elektrokinetisch wirksame Ladungsdichte ϱ angesehen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Ionenstärke, bei der ϱ für gegebenen Elektrolyten einen konstanten Wert behält, wird nach einer Gleichung vom *Clausius-Clapeyron*-Typ die „Strömungswärme", die auch als „isocoulombische Wärme" bezeichnet wird, berechnet. Es wurden je nach Elektrolyt und Temperatur Werte zwischen 1,3 und 4,4 kcal/Mol gefunden. Über die physikalische Bedeutung dieses Energiebetrages können keine klaren Aussagen gemacht werden. Es besteht eine gewisse Parallele zwischen der Temperaturabhängigkeit des Energiebetrages und dem Sedimentvolumen von Quarzpulver in den gleichen Elektrolytlösungen.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Heterogene Katalyse

Yao, H.-C. u. *P. H. Emmett* (Chem. Dept., The Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md., USA). **Kinetik der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase. 1. Mitt.: Die Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen über kolloidem Rhodium und Palladium.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4125–4132, 1959.)

Es wurde die katalytische Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen über kolloiden Palladium- und Rhodiumkatalysatoren in flüssiger Phase an Hand kinetischer Methoden untersucht. Die experimentellen Versuche ergeben: 1. Das katalytische Verhalten des Palladiums gegenüber den untersuchten Substanzen gleicht im wesentlichen dem des Rhodiums. 2. Innerhalb des untersuchten Bereichs des Wasserstoffdruckes ist die Reaktion im allgemeinen 1. Ordnung hinsichtlich des Wasserstoffdruckes. 3. Es wurde gefunden, daß sich die Reaktionsordnung hinsichtlich des Substrates mit der Natur des Lösungsmittels und ebenfalls hinsichtlich der Menge des anwesenden Katalysators ändert. 4. Die Natur des Substrates kann nur dann auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirken, wenn die Reaktionsordnung 1. oder gebrochener Ordnung hinsichtlich des Substrates ist. 5. Für eine gegebene Reaktion ist die Aktivierungsenergie im Bereich von 12–15 kcal/Mol, wenn die Messungen unter Bedingungen ausgeführt werden, die zu einer gebrochenen oder 1. Ordnung hinsichtlich des Substrates führen; die Aktivierungsenergie beträgt nur wenige Kilokalorien, wenn die Geschwindigkeit durch die Diffusion von Wasserstoff durch das Lösungsmittel auf die Oberfläche des Katalysators begrenzt ist. Auf diesen experimentellen Ergebnissen wird eine kinetische Gleichung aufgebaut, die mit den kinetischen Eigenschaften dieser Reaktion gut übereinstimmt.

W. Eisenmann (Würzburg)

Weisz, P. B. u. *V. J. Frilette* (Socony Mobil Oil Company, Inc., Paulsboro Labors., Paulsboro, N. Y., USA). **Die Katalyse durch Zeolithsalze. Innerkristalline Selektivität für verschiedene Molekülgestalten.** (J. Physic. Chem. **64**, 382, 1960.)

Unerwartete körpereigene, katalytische Aktivität wurde bei synthetischen kristallinen Zeolithen beobachtet. Das in seiner Struktur dem Faujasit entsprechende Natrium-aluminium-silicat „13X" eignet sich zum Cracken normaler Paraffine besser als die konventionellen Aluminiumsilicatkatalysatoren. Ersetzt man das Natrium größtenteils durch Calcium, so nimmt die katalytische Wirkung noch mehr zu. Während das Produkt der Ca^{++}-Form dem Aluminiumsilicat gleichkommt, weisen die Na^{+}-Formen keine verzweigte Kettenstruktur auf. Zur Desalkylierung von Isopropylbenzol erweist sich die Na^{+}-Form sogar bis 510° als ungeeignet, während die Ca^{++}-Form schon bei 465° die Umsetzung fördert. Alpha-Pinen liefert mit der Na^{+}-Form keine Reaktion, im anderen Fall entsteht in großer Ausbeute Camphen. Diese Ergebnisse sind unerwartet, da in der Katalyse normalerweise Acidität erforderlich ist und durch Alkali- und Erdalkalimetalle Vergiftung auftritt. An Molekularsieben der Porengröße 4-5 Å wird die Selektivität bezüglich der Molekülform und -größe nachgewiesen und der Begriff der innerkristallinen Katalyse in Gegensatz zur Oberflächenreaktion gestellt. Als Beispiel hierzu wird die katalytische Umsetzung von Äthylenoxyd zu Polyglykolen zitiert.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Heller, W., E. Rowe, R. Berg u. *J. H. L. Watson* (Chem. Dept. ,Wayne State Univ., Detroit, Mich., u. Physics Dept., Ford Inst. for Medical Res., Detroit, Mich., USA). **Der Einfluß der partiellen Koagulation auf die Größenverteilungskurve in heterodispersen kolloiden Systemen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1566–1569, 1959.)

Die Koagulation von Kolloidlösungen unterscheidet sich von einer normalen bimolekularen Reaktion dadurch, daß das Reaktionsprodukt aus einem erfolgreichen Zusammenstoß zweier Partikel wieder einen Reaktanden darstellt: das Sekundärteilchen kann wieder einen erfolgreichen Zusammenstoß mit einem Primär- oder Sekundärteilchen erleiden und größere Einheiten bilden. Ein monodisperses System wird also während der partiellen Koagulation polydispers, während ein ursprünglich polydisperses System eine noch breitere Verteilung annimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden Latex- und Polystyroldispersionen durch Zugabe von KCl partiell koaguliert und die Suspensionen elektronenmikroskopisch untersucht. Es zeigt sich, daß die Verteilungskurve zugunsten der größeren Partikel verschoben wird.

Die Ergebnisse, die aus der partiellen Koagulation eines di-dispersen Polystyrol-Kolloids erhalten wurden, wurden quantitativ verglichen mit den zu erwartenden Werten aus der Theorie von *Müller*. Die Größenordnung des beobachteten Effektes stimmt mit dem theoretisch zu erwartenden Effekt überein, wenn bestimmte Wahrscheinlichkeitsannahmen gemacht werden. Für die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße ungleicher Partikel zur Stoßzahl gleicher Partikel wird ein bestimmtes Verhältnis für die Berechnung zugrunde gelegt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Reich, I. u. *R. D. Vold* (Dept. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Flockenbildung und Flockenabbau in gerührten Suspensionen. 1. Mitt.: Ruß und Eisenoxyd in Wasser.** (J. Physic. Chem. **63**, 1497–1501, 1959.)

In einer gerührten Suspension muß die Art der Flockenbildung abhängen von der Lage des Gleichgewichtes zwischen Flockenbildung und Flockenabbau. Die Bildungsgeschwindigkeit hängt ab von der Zahl der Zusammenstöße zwischen zwei Partikeln und diese von der Konzentration der Suspension und der Rührintensität. Die Geschwindigkeit des Flockenabbaus hängt nur von der Rührintensität ab.

Die Geschwindigkeit der Flockenbildung in wäßrigen Suspensionen von Ruß und Eisenoxyd wurde untersucht in Abhängigkeit von der Konzentration und der Rührintensität. Die mittleren Flockendurchmesser wurden aus Trübungsmessungen bestimmt. Der mittlere Flockendurchmesser stieg stets an mit wachsender Konzentration und abnehmender Rührgeschwindigkeit. In ungerührten Suspensionen bleibt der mittlere Flockendurchmesser über längere Zeit annähernd konstant; die Suspension ist in einem pseudo-stabilen Zustand. In einer gerührten Suspension läßt sich Flockenbildung und Flockenabbau mit einer reversiblen chemischen Reaktion vergleichen, wobei die Rührintensität eine vergleichbare Rolle spielt wie die Temperatur bei Molekularreaktionen. Es ergibt sich, daß bei Partikelgrößen über ein Mikron die thermische Eigenbewegung völlig zu vernachlässigen ist gegenüber der selbst durch eine ganz geringe Rührgeschwindigkeit hervorgerufenen Bewegung. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

c) Aerosole und Schäume

Dasher, G. F. und *A. J. Mabis* (The Procter and Gamble Comp., Miami Valley Lab., Cincinnati, O., USA). **Dynamische Struktur in Waschmittelschäumen.** (J. Physic. Chem. **64**, 77–83, 1960.)

Röntgenstrahlbeugungsdiagramme des aus einer wäßrigen Lösung eines Natriumalkylsulfats mit einem gewissen Anteil an unsulfatiertem Fettalkohol gebildeten Schaumes wurden mit den Beugungsdiagrammen unzerschäumter konzentrierter Lösungen verglichen. Durch den Vergleich ergab sich, daß der das Beugungsdiagramm des Schaumes erzeugende Anteil 80–85% Wasser enthält. Bei Beugungsdiagrammen an einzelnen ebenen Schaumlamellen wurde eine zeitliche Änderung beobachtet. Diese deutet auf einen zunehmenden Ordnungszustand hin. Die Diagramme lassen sich unter der Annahme zylindrischer Struktureinheiten von 450 Å Länge und 230 Å Dicke deuten, welche teils parallel, teils senkrecht zur Oberfläche stehen. Diese Struktureinheiten sollen das Gerippe eines die Schaumlamelle stabilisierenden Gels bilden, welches mindestens 97 Gew.-% Wasser enthält.
H. Lange (Düsseldorf)

d) Assoziationskolloide

Biswas, A. K. und *B. K. Mukherji* (Dept. of Appl. Chem., Univ. of Calcutta, Indien). **Untersuchungen über die Zunahme der Micellen in Lösungen grenzflächenaktiver Substanzen mit und ohne Zusatzstoffe.** (J. Physic. Chem. **64**, 1–4, 1960.)

Die Herabsetzung der kritischen Micellbildungskonzentration (c. m. c.) von Natriumlaurinsäuremonoglyceridsulfat durch NaCl wurde nach der Farbstoffmethode mit Rhodamin 6G und nach der Leitfähigkeitsmethode ermittelt. Mit der ersteren Methode werden niedrigere Werte erhalten, außer bei hohen NaCl-Konzentrationen, wo beide Methoden übereinstimmende Ergebnisse liefern. Zusätze von nichtionogenen zu anionischen oberflächenaktiven Stoffen bewirken, daß die Leitfähigkeit zunimmt, daß der Knick in der Leitfähigkeitskurve bei der c. m. c. weniger ausgeprägt wird und daß die c. m. c. größer wird. Im Gegensatz dazu wird die Leitfähigkeit kationaktiver Stoffe durch Zusatz nichtionogener leicht herabgesetzt. Diese Beobachtungen werden auf Grund der Annahme diskutiert, daß sich gemischte Micellen bilden und daß die nichtionogenen Stoffe einen Teil der Gegenionen von den geladenen Micellen verdrängen. *H. Lange* (Düsseldorf)

Kölbel, H. und *K. Hörig* (Inst. f. Techn. Chemie der Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg). **Konstitution und Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe. 2. Sorption von anionischen grenzflächenaktiven Stoffen an Textilfasern.** (Angew. Chem. **71**, 691–697, 1959.)

Die Sorption homologer Reihen von anionaktiven Stoffen (nämlich Na-Seifen, n-Alkylschwefelsäuren und deren Na-Salzen, p-n-Alkylbenzolsulfonsäuren) an verschiedenartigen natürlichen und künstlichen Textilfasern wurde gemessen. Die Art der Textilfaser hat einen weit größeren Einfluß auf die Sorption als die Art des grenzflächenaktiven Stoffes. Wird die Sorption bei konstanter Konzentration von 0,01 n gegen die Zahl der C-Atome in der Alkylgruppe aufgetragen, erhält man bei denjenigen Fasern, an welche die grenzflächenaktiven Ionen durch Wasserstoffbrücken oder durch Salzbildung gebunden werden, Kurven mit Maxima. Im Falle der Salzbildung ist die Sorption erwartungsgemäß in saurem Medium stärker als in neutralem. Das Auftreten der Maxima läßt sich auf Grund von Modellvorstellungen über den Mechanismus der Sorption deuten. Diese Vorstellungen lassen bestimmte Beziehungen zwischen der Länge des grenzflächenaktiven Anions beim Maximum und dem Abstand zweier sorptionsaktiver Gruppen der Faser erwarten, welche auch durch die Versuche bestätigt werden. *H. Lange* (Düsseldorf)

e) Gele

Thiele, H. u. *H. Krönke* (Univ. Kiel). **Geordnete intermicellare Kristallisation.** (Z. Naturforschg. **14b**, 498–503, 1959.)

In Gelen mit geordneten Teilchen kristallisieren durch Ionenaustausch ortsgebunden schwerlösliche Stoffe intermicellar und geordnet. Das Gel ist die Leitstruktur zur Bildung dieser Zweistoff-Systeme. Unter anderen Bedingungen lagern sich die Kristalle auch interkapillar ein. Ca-hydroxylapatit wurde ebenfalls intermicellar und interkapillar eingelagert. Thermische Behandlung ergibt besonders beim Sol, weniger ausgeprägt beim Gel, Veränderung der Leitstruktur des ionotropen Gels; es entstehen Kreuzstrukturen, sichtbar gemacht durch Einlagerung von Kristallen. Auch ein Gel aus geordneten Polykationen ist ebenso verwendbar wie ein Gel aus Polyanionen. Bei höherer H-Ionenkonzentration wird die Leitstruktur unübersichtlich, ebenso sinkt mit steigendem Zusatz von Na-Ionen bei der Gelbildung im Gel der Ordnungsgrad. Eine ganze Anzahl biologischer Stützgewebe sind so aufgebaut, daß in einer Matrix von Fadenmolekülen schwerlösliche Salze einkristallisiert sind. Z. B. die Perle mit anisometrischen, geordneten Kristallen, im Gegensatz zu den toten Perlen mit regellos liegenden Kristallen. In fetalen entkalkten Knochen wird PbJ_2 geordnet intermicellar kristallisiert. *E. Hähnel* (Offenbach a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Abadi, D. M. u. *P. E. Wilcox* (Dept. of Biochem., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Chemische Derivate von α-Chymotrypsinogen.** (J. Biol. Chem. **234**, 396–404, 1959.)

Die Verwendbarkeit von N-Acetyl-D,L-Homocystein-Thiolacton zur Herstellung von Derivaten des α-Chymotrypsinogen wurde untersucht. Die Geschwindigkeiten für Hydrolyse und Aminolyse des Thiolactons durch Diglycylglycin und ε-Aminocapronsäure wurden unter ähnlichen Bedingungen wie für die Reaktion mit dem Protein bestimmt. Die Reaktionen mit dem Protein wurden in einem p_H-stat durchgeführt. Zur Beendigung der Reaktion wurde Methylmercurinitrat zugefügt, um die in Freiheit gesetzten Sulfhydrylgruppen zu blockieren. Bei sämtlichen Versuchsbedingungen bestand das Reaktionsprodukt aus vielen chemisch unterschiedlichen Komponenten, wie die Chromatographie an Säulen aus Carboxymethylcellulose zeigte. Diejenigen Bedingungen wurden ermittelt, unter denen ein monoacetyliertes Derivat als Hauptkomponente entsteht. Dieses Derivat erwies sich nach der Isolierung durch Chromatographie als homogen bei Elektrophorese und Sedimentation. Chemisch ließ sich nachweisen, daß es vom nativen α-Chymotrypsinogen sich durch Substitution einer N-Acetylhomocystein-Gruppe an der α-Aminogruppe unterscheidet. Bei jeder der wesentlichen chromatographischen Fraktionen des Reaktionsproduktes gelang die Aktivierung durch Trypsin zu Enzymen mit Esterase-Aktivität, vergleichbar derjenigen des δ-Chymotrypsins.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Borenfreund, E., H. S. Rosenkranz u. *A. Bendich* (Sloan-Kettering Div., Cornell Univ. Med. Coll., New York, N. Y., USA). **Untersuchungen über Desoxyribonucleinsäure nach Aussetzen einer Tritium-Atmosphäre.** (J. Molecular Biol. **1**, 195–203, 1959.)

Wurde Desoxyribonucleinsäure aus menschlichen Leukocyten Tritium bei einem Druck von 0,39 at 14 Tage lang bei Raumtemperatur ausgesetzt, so wurden annähernd 0,1% des Wasserstoffs durch Tritium ersetzt. Das auf Adenin bezogene Molverhältnis des Tritiums betrug in den einzelnen Basen: Thymin 9,8, Guanin 1,4 und Cytosin 2,4. Durch die Tritium-Behandlung fiel das mittlere Molekulargewicht von 5,2 auf $1{,}3 \cdot 10^6$ ab, wie die Bestimmung durch Messung der Sedimentation ergab, ferner war gleichzeitig auch eine Änderung im Verhalten bei der Anionenaustauscher-Chromatographie zu beobachten. Es zeigten sich auch einige Hinweise für das Auftreten von gelegentlichen Aggregationen neben dem Abbau. Es scheint so, daß diese makromolekularen Veränderungen nicht von Denaturierung (d. h. Trennung der zweisträngigen Molekel) in größerem Umfange begleitet sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cann, J. R. u. *R. A. Phelps* (Dept. of Biophys., Florence R. Sabin Labors., Univ. of Colorado Medical Center. Denver, Col., USA). **Bindungseffekt von Ionen und anderen kleinen Molekülen an der Proteinstruktur. 6. Mitt.: Einfluß von p_H-Wert und chemischer Modifizierung auf das elektrophoretische Verhalten von Proteinen in sauren Medien.** (J. Amer. chem. Soc. **81**, 4378–4382, 1959.)

Elektrophoretische Untersuchungen an Ovalbumin und Rinder-Serumalbumin in acetat- und formiathaltigen Medien bei verschiedenen p_H-Werten stützen den Schluß, daß das elektrophoretische Verhalten dieser Proteine in sauren Medien durch die gegenseitige Einwirkung von makromolekularen Ionen und unionisierter Puffersäure bestimmt wird. Sowohl diese Experimente als auch andere an chemisch modifizierten Proteinen zeigen an, daß makromolekulare strukturelle Parameter wichtig sind, um die Einwirkung von Puffersäuren auf elektrophoretischen Diagrammen zu bestimmen.

W. Eisenmann (Würzburg)

Cha, C.-Y. u. *H. A. Scheraga* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Strukturelle Studien an Ribonuclease. 1. Mitt.: Wasserstoffionengleichgewichte in einem denaturierenden Lösungsmittel.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 54–58, 1960.)

Ein denaturierendes Lösungsmittel (Gemisch aus 5 mol. Guanidinhydrochlorid und 1,2 mol. Harnstoff, bezeichnet als „GU") wurde angewandt, um intramolekulare Reaktionen innerhalb des Ribonucleasemoleküls zu unterbinden. Als Ergebnis ließen sich die Carboxyl- und drei der Tyrosylgruppen, die im nativen Protein ein anomales Titrationsverhalten zeigen, in GU normal titrieren. Die Dissoziationskonstanten waren ähnlich denen von Essigsäure und Phenol im gleichen Lösungsmittel. Ebenfalls ist der Parameter der elektrostatischen Wechselwirkung für die Titration von Ribonuclease in GU sowohl bei tiefen als auch bei hohen p_H-Werten der gleiche. Hierin spiegelt sich nicht nur das normale Verhalten der Carboxyl- und Tyrosylgruppen wider, sondern auch das Fehlen irgendwelcher bemerkenswerter p_H-abhängiger Konfigurationswechsel in diesem Lösungsmittel.

W. Eisenmann (Würzburg)

Chervenka, C. H. (Palo Alto Med. Res. Found., Palo Alto, Cal., USA). **Die Harnstoffdenaturierung von Chymotrypsinogen, bestimmt aus Veränderungen des ultravioletten Spektrums. Der Einfluß von p_H-Wert und Salzen.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 582–585, 1960.)

Die Veränderungsgeschwindigkeit des Spektrums von Chymotrypsinogen in Harnstofflösungen wird durch die ionische Umgebung stark beeinflußt. Bei niedrigem p_H-Wert ist die Geschwindigkeit proportional der 3. Potenz der Wasserstoffionenkonzentration. Diese Abhängigkeit ändert sich mit steigendem p_H-Wert in einer Weise, die mit Veränderungen der ionischen Form des Proteins in Wechselwirkung gebracht werden können. Im allgemeinen erhöhen Salze die Veränderungsgeschwindigkeit bei einem p_H-Wert unterhalb von 4,8 und vermindern sie oberhalb dieses Wertes. Diese Veränderungen sind proportional der Ionenstärke. Calcium- und Strontiumchlorid haben einen zusätzlichen und mehr spezifischen Effekt, der mit einer Bindung des Metallions im Verhältnis 1:1 an das Proteinmolekül, wahrscheinlich an eine Imidazolyl-Seitenkette oder eine endständige α-Aminogruppe, verbunden ist.

W. Eisenmann (Würzburg)

Dlugosz, J. u. *R. I. C. Michie* (Brit. Rayon Res. Assoc., Heald Green Labs., Wythenshawe, Manchester, Großbritannien). **Ermittlung der Fein-**

struktur von regenerierter Cellulose durch chemische Quellung. (Polymer **1**, 41–55, 1960.)

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von regenerierter Cellulose nach kurzer Quellung in Salz- oder Schwefelsäure zeigen sich gestreckte, fadenartige Teilchen, die deutlich länger sind als die Kristallite, doch annähernd die gleiche Breite haben. Daraus schließt man, daß sogar isotrope regenerierte Cellulose lokale Orientierung zeigen muß, die über die Grenzen der Kristallite hinausgeht, in Übereinstimmung mit *Kratkys* Prinzip der „Nahordnung". Obwohl durch die Quellung in Säuren starke strukturelle Veränderungen hervorgerufen werden können, sprechen die Ergebnisse dafür, daß die fadenartigen Teilchen nicht eine Folge der Behandlung bilden, sondern viel eher einen wesentlichen Bestandteil der Struktur der regenerierten Cellulose.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Edelhoch, H. (Clinical Endocrinology Branch, Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Bethesda, Md., USA). **Die Denaturierung von Pepsin. IV. Temperatureinfluß.** (Biochim. Biophys. Acta **38**, 113–123, 1960.)

Der Temperaturkoeffizient der Pepsindenaturierung wurde als Funktion des p_H-Wertes in Neutralsalzlösungen [KNO_3, Guanidiniumchlorid und $Pb(NO_3)_2$] bestimmt. Man fand, daß in KNO_3-Lösung die Aktivierungswärme gleichförmig um etwa 50 kcal zwischen den p_H-Werten 6,0 und 6,7 abfällt. Dies entspricht genau dem p_H-Intervall, wo eine Anzahl (5 oder 6) der Carboxylgruppen, die im nativen Protein wahrscheinlich Wasserstoff-Bindungen enthalten, durch einen Prozeß 1. Ordnung bei der Inaktivierung des Proteins gespalten werden. In Bleinitratlösungen der Konzentration $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ m. wird die Kurve der $\Delta H/p_H$-Kurve um etwa 0,4 p_H-Einheiten ins saure Gebiet verschoben. Durch Guanidin wird die Aktivierungswärme gleichfalls vermindert. In 1,18 m. Guanidin zeigt die Aktivierungswärme einen ähnlichen Abfall oberhalb $p_H \sim 6$ wie in KNO_3-Lösungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Engel, M. B. u. *N. R. Joseph* (Univ. of Illinois, Coll. of Dentistry and Pharmacy, Chicago, Ill., USA). **Titrationskurven für kolloide Oberflächen. 3. Wolle.** (Arch. Biochem. Biophys. **86**, 117–126, 1960.)

Durch Untersuchung der kolloiden Ladungsdichte bei verschiedenen p_H-Werten wurden die Titrationskurven von Wolloberflächen aufgenommen. Die untersuchten Proben hatten einen Wassergehalt von 50–55%. Bei oder unterhalb dieses Niveaus waren die Potentiale unabhängig vom elektrischen Widerstand und vom Wassergehalt, ebenso vom Gewicht der Probe. Die normalen *Donnan*-Potentiale wurden gemessen und die *Donnan*-Quotienten bestimmt. Aus den *Donnan*-Quotienten wurden die kolloiden Ladungsdichten berechnet, aus den *Donnan*-Quotienten und den Standardwerten für die Ionenleitfähigkeit die Verdünnungspotentiale. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den Meßwerten war befriedigend. Aus den Verdünnungspotentialen bei verschiedenen p_H-Werten wurden die kolloiden Ladungsdichten bestimmt. Es wurde gefunden, daß bei geringen Konzentrationen von Pikrinsäure die Titrationskurve gegenüber derjenigen, die in chloridhaltigen Lösungen (Chlorid als einziges anderes Anion) gefunden wird, gegen höhere p_H-Werte verschoben ist. Ähnliche Effekte wurden für Bindegewebe festgestellt. Die Titrationskurven für die Oberfläche wurden mit denjenigen verglichen, die unabhängig für die Gesamtfasern aufgenommen waren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Flynn, J. H., W. K. Wilson u. *W. L. Morrow* (Natl. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Abbau von Cellulose im Vakuum durch UV-Licht.** (J. Res. Nat. Bur. Standards **60**, 229–233, 1958.)

Bei 100° vorgetrocknete Folien aus gereinigter Baumwollcellulose wurden bei 40° im Vakuum der Einwirkung von UV-Licht (Intensitätsschwerpunkt bei 2537 Å) ausgesetzt, wobei H_2 (85,5 [Mol.-]%), CO (8,2%) u. CO_2 (4,3%) als gasförmige Zersetzungsprodukte auftraten und der Polymerisationsgrad der Baumwollcellulose abnahm, während —CHO und —COOH als neue funktionelle Gruppen nachzuweisen waren. Für die photolytische H_2-Entwicklung ergab sich ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz parabolischer Form, $dx/dt = k/(1 + ax)$ (x = Anzahl der nach t Sekunden gebildeten Mole H_2; k und a sind Konstanten), was bedeutet, daß die Reaktion durch ein Produkt inhibiert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von CO + CO_2 stieg mit zunehmender Belichtungsdauer nur schwach an. Die anfänglichen Quantenausbeuten waren ca. 10^{-2} für H_2 und ca. 10^{-3} für CO + CO_2. Es wird vermutet, daß die Alkoholgruppen der Baumwollcellulose durch das UV-Licht photolytisch in Carbonylgruppen unter Freiwerden von H_2 übergeführt werden. Den bei längerer Bestrahlungsdauer auftretenden Inhibierungseffekt erklärt man sich durch einen Abschirmeffekt der an der Baumwollcellulose-Oberfläche gebildeten Schicht aus Carbonylgruppen, die die Photolyse der darunter liegenden alkoholischen Gruppen unterdrückt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Forrest, W. W. u. *J. M. Sturtevant* (Sterling Chem. Labor., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Die Denaturierungswärme von Ferrihämoglobin in saurer Lösung.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 585–589, 1960.)

Die reversible Säuredenaturierung von Pferde-Ferrihämoglobin in Formiatpuffer wurde calorimetrisch untersucht. Bei 25° wird in Formiatpuffer eine Wärmeabsorption von 10,0 ± 0,3 kcal (Mol.-Gewicht 68000) beobachtet, wobei die Kinetik der Wärmeabsorption recht gut mit der Kinetik der Denaturierung übereinstimmt, wie sie von *Steinhardt* und Mitarb. berichtet wurde. Bei 15° wird eine Wärmeentwicklung von 76,0 ± 1,6 kcal beobachtet; in diesem Fall weicht die calorimetrische Kinetik beträchtlich von der Denaturierungskinetik nach *Steinhardt* u. a. ab. Der große Einfluß der Temperatur ist ein Hinweis auf das komplexe Verhalten der Reaktion. Die gewonnenen Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der Natur der Reaktion diskutiert.

W. Eisenmann (Würzburg)

Garret, B. S., W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, C. L. Levesque, A. Spell, J. D. Stroupe u. *W. H. Watanabe* (Res. Lab., Rohm a. Hass Co., Philadelphia, Pa., USA). **Kristallisierte Poly-Alkylacrylate.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1006–1008, 1959.)

Wird Isopropylacrylat bei — 70° durch Photosensibilisierung oder durch radioaktive Strahlung

radikalisch polymerisiert, so erhält man sowohl bei der Block- als auch bei der Lösungspolymerisation ein kristallines Polymer. Wird Isopropylacrylat anionisch, durch lithiumorganische oder noch besser durch magnesiumorganische Verbindungen polymerisiert, so erhält man gleichfalls ein kristallines Polymer, welches sich von dem ersteren bei Röntgenbeugungsmessungen und durch Infrarotspektren deutlich unterscheidet. Kristallstrukturanalysen ergeben mit großer Wahrscheinlichkeit, daß es sich beim ersten Typ um syndiotaktisches, beim zweiten Typ um isotaktisches Polymer handelt.

Polymerisation von Cyclohexylacrylat, tert-Butylacrylat und sec-Butylacrylat mittels *Grignard*-katalysatoren führt gleichfalls zu kristallisierten Polymeren. Polymere von Methyl-, Äthyl- und höheren *n*-Alkylacrylaten, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, kristallisieren nicht. Es wird angenommen, daß die Verzweigung der Alkylgruppe wichtig für die stereospezifische Polymerisation ist. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Havemann, R., H. Schiller u. *R. Ackermann* (Physikal.-chem. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Die Wechselwirkung zwischen prosthetischer Gruppe und Proteinkomponente des Methämoglobin. 3. Das Dissoziationsgleichgewicht des Methämoglobincyanats.** (Z. physik. Chem. **211**, 226–230, 1959.)

Analog wie in den vorausgehenden Arbeiten (vgl. Referate Kolloid-Z. **166**, 77 u. 78) wurde das Dissoziationsgleichgewicht der Verbindung des Methämoglobins mit Cyanat untersucht, in der der Bindungszustand des Fe eine Mittelstellung zwischen kovalent und ionogen einnimmt. Die mit NaCl—Mhb, das mit Nitrit oxydiert wurde, bei kleinen Ionenstärken festgestellte p_H-Abhängigkeit der pK-Werte ließ sich nach dem gleichen Schema beschreiben wie im Falle von Fluorid und Azid des Methämoglobins. Bei hohen Ionenstärken wurde die Wechselwirkung zwischen prosthetischer Gruppe des Methämoglobins und Globin unterdrückt. Aus der Temperaturabhängigkeit (Bereich 7 bis 35°) der pK-Werte bei Ionenstärke 0,5 wurden die thermodynamischen Reaktionsgrößen ΔH und ΔS zu 5,95 $\pm$ 0,15 kcal/Val bzw. 6,0 + 0,2 Cl/Val berechnet.

Der Vergleich der Untersuchungen von Fluorid, Azid und Cyanat des Methämoglobins zeigte, daß sich der Wechselwirkungseffekt zwischen Globin und der prosthetischen Gruppe durch Behandeln des Blutfarbstoffs mit organischen Lösungsmitteln (Toluol), durch Altern der Methämoglobin-Lösungen, durch höhere Temperaturen oder durch hohe Ionenstärken zum Verschwinden bringen oder zumindest verringern läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hayes, T. L., J. C. Murchio, F. T. Lindgren u. *A. V. Nichol* (Donner Lab. of Biophys. and Med. Physics, Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Bestimmung des Molekulargewichts von Lipoprotein unter Verwendung des Elektronenmikroskops.** (J. Molecular Biol. **1**, 297–299, 1959.)

Für Serumprotein-Fraktion der S-Werte 6–8 wurde bei der elektronenmikroskopischen Bestimmung ein Molekulargewicht von etwa $6{,}9 \cdot 10^6$ gefunden. Demnach scheint es sich bei dem im Elektronenmikroskop beobachteten Teilchen um ein Dimer oder höheres Aggregat desjenigen Makromoleküls zu handeln, das in der Ultrazentrifuge und durch Lichtstreuung erfaßt wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kapoor, R. C. (Chem. Labs., Univ., Allahabad, Indien). **Alkalische Denaturierung von Rinder-Serumalbumin. Untersuchungen mit der Hg-Tropfelektrode.** (Proc. Nat. Acad. Sci. India, Sect. A **27**, 16–20, 1958.)

Rinder-Serumalbumin wurde bei 25° in N_2-Atmosphäre in einer Konzentration von 1,4% in 0,1-mol. NaOH gelöst und der Denaturierungsverlauf durch polarographische Bestimmung unter Verwendung einer Hg-Tropfelektrode als Indikatorelektrode in verschiedenen Zeitabständen während 210 Stunden verfolgt. Der Verlauf der polarographischen Kurve mit zwei Endpunkten wird dahin gedeutet, daß bei der Alkalidenaturierung des Rinder-Serumalbumin nach Entfaltung des Moleküls die 18 Disulfidgruppen hydrolysiert werden, wobei je PSSP-Gruppe 1,5 PSH- und 0,5 PSOOH-Gruppen entstehen. Der erste Endpunkt entspricht den freien SH^--Gruppen, die aus PSH bei OH^--Überschuß nach $PSH + OH^- = POH + SH^-$ in reversibler und nicht vollständig verlaufender Reaktion entstehen. Die Konzentration der polarographisch inaktiven PSH-Gruppen ist durch die Differenz der beiden Endpunkte gegeben. Auch die Messungen des Diffusionskoeffizienten bestätigten das bei der Alkalidenaturierung des Rinder-Serumalbumins in zunehmendem Maße erfolgende Freiwerden von SH^-.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kühn, K. u. *E. Gebhardt* (Eduard-Zintl-Inst. der T. H. Darmstadt). **Chemische und elektronenoptische Untersuchungen über die Reaktion von Chrom(III)-Komplexen mit Kollagen.** (Z. Naturforschg. **15b**, 23–30, 1960.)

Es wird gezeigt, daß die Ausbildung des Querstreifungsmusters, das Kollagenfibrillen nach Behandlung mit gerbenden Chrom(III)-Komplexen im Elektronenmikroskop aufweisen, auf eine ordnende Quervernetzung der Protofibrillen über die Seitenketten der sauren Aminosäuren zurückzuführen ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Laki, K. u. *J. Standaert* (Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Natl. Insts. of Health, Publ. Health Service, U. S. Dept. of Health, Education, and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Das minimale Molekulargewicht von Actin, bestimmt unter Verwendung von Carboxypeptidase A.** (Arch. Biochem. Biophys. **86**, 16–18, 1960.)

Die COOH-Aminosäuren-Endgruppe von Actin wurde bei Gegenwart von Isopropylphosphorfluoridat in Freiheit gesetzt und die Aminosäure Phenylalanin dann nach der Methode von *Moore* u. *Stein* (J. Biol. Chem. **192**, 663, 1951) quantitativ bestimmt. Für den Minimalwert des Molekulargewichts des Actins fand man auf diesem Wege einen Wert von 56000 $\pm$ 10%. Es wird vermutet, daß das Actinmolekül aus einer einzigen Peptidkette besteht, die etwa 450 Aminosäuren-Reste enthält. Die Faltung der Kette wird wahrscheinlich durch eine einzige S—S-Bindung bewirkt, doch ist der Typus der Faltung unbekannt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Laskowski, M. jr., *S. J. Leach* u. *H. A. Scheraga* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Tyrosylwasserstoffbindungen in Insulin.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 571–582, 1960.)

Die ultravioletten Absorptionsspektren von zinkhaltigem und zinkfreiem Insulin werden sowohl durch Ansäuern als auch durch Trypsin-

verdauung bei p_H 8 modifiziert. Der Charakter der nach den beiden Verfahren erhaltenen Differenzspektren ist sehr ähnlich und scheint von der Spaltung der Tyrosylwasserstoffbindungen abhängig zu sein. Da die säure-induzierte Verschiebung nach der Trypsinverdauung noch vorhanden und von unveränderter Größe ist, wird geschlossen, daß zwei Tyrosylreste vorhanden sind, die als Donatoren wasserstoffgebunden an zwei Acceptorgruppen sind. Die p_H-Abhängigkeit der säureinduzierten Verschiebung läßt vermuten, daß einer der Acceptoren eine Carboxylion-Seitenkette ist. In einem Insulinmodell vom Molekulargewicht 6000 ist bei der Voraussetzung der α-Helix-Struktur nur die Bildung einer einzigen Tyrosyl-Carboxylion-Wasserstoffbindung zwischen dem B 13-Glutaminsäurerest und dem B 16-Tyrosylrest möglich. An der durch Trypsinverdauung induzierten spektralen Verschiebung ist der B 26-Tyrosylrest beteiligt. Es konnte gezeigt werden, daß Trypsin natives Insulin und die isolierte B-Kette an den beiden gleichen Bindungen spaltet, nämlich an den B 22-B 23- und B 29-B 30-Peptidbindungen. Die erste Spaltung setzt eine der 4 Tyrosylreste im Insulin als ein Heptapeptid-Fragment in Freiheit. Der Spaltungsgeschwindigkeit während der Trypsinverdauung folgt die Geschwindigkeit der spektralen Veränderung. Die Entfernung des endständigen B-30-Alaninrestes durch Digerieren mit Carboxypeptidase hat keinen Einfluß auf das Spektrum. Es wird geschlossen, daß der B-26-Tyrosylrest wasserstoffgebunden an einem Acceptor ist, der innerhalb des p_H-Bereiches von 1,5–8,0 nicht ionisiert. Die Gültigkeit des *Beer*schen Gesetzes und die Einwirkung von Dioxan und Salz auf die Differenzspektren wurden untersucht. Die Entscheidung, ob sich die beiden Tyrosyl-Wasserstoffbindungen innerhalb der 6000 oder 12000 Mol.-Gewichtseinheiten des Insulins befinden, kann noch nicht getroffen werden.

W. Eisenmann (Würzburg)

Madorsky, S. L., V. E. Hart u. *S. Straus* (Natl. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Thermischer Abbau von celluloseartigen Stoffen.** (J. Res. Nat. Bur. Standards **60**, 343–349, 1958.)

Fortisan (Warenzeichen für vollständig deacetylierte Celluloseacetatfasern, Celanese Corp. of America), Cellulosetriacetat (als handelsübliches Arnel der Celanese Corp. of America verwendet) und NO_2-oxydierte Cellulose wurden bei Temperaturen zwischen 180° und 465° im Vakuum, außerdem Baumwollcellulose und Cellulosetriacetat bei 280° bzw. 310° in N_2-Atmosphäre der Pyrolyse unterworfen. Bei diesen Versuchen nahm die Teerausbeute in der Reihenfolge Baumwollcellulose, Fortisan, Cellulosetriacetat, NO_2-oxydierte Cellulose ab, während als weitere flüchtige Zersetzungsprodukte bei Cellulosetriacetat in der Hauptsache CH_3COOH, CO_2 und CO, bei den übrigen Cellulosen Wasser, CO_2 und CO auftraten. In jedem Falle erhielt man einen verkohlten Rückstand, dessen Menge je nach der Art der Cellulose und in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur variierte. Bei den Pyrolyseversuchen in N_2-Atmosphäre bei Atmosphärendruck war die Teerausbeute geringer als mit den gleichen Ausgangsprodukten im Vakuum. Das IR-Spektrum des flüchtigen Teers von NO_2-oxydierter Cellulose ähnelte, besonders im Bereich unterhalb 9 μ, weitgehend dem des unzersetzten Cellulosetriacetats, differierte jedoch stark vom Spektrum des 2.3.4-Laevoglucosantriacetats. Fortisan, Cellulosetriacetat und Baumwollcellulose zeigten ähnliche Anfangsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien für den thermischen Abbau, während bei NO_2-oxydierter Cellulose die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit sehr hoch war. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Metais, P., A. M. Kovacs-Jung u. *M. Daune* (Clinique Méd. A, Fac. de Médicine – Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Untersuchung von normalen und abgebauten Makroglobulinen in verdünnter Lösung.** (Clinica chimica acta **5**, 26–32, 1960.)

Für ein isoliertes Makroglobulin mit einem Polysaccharidgehalt von 6% wurden Molekulargewicht und Teilchenradius bestimmt. Untersuchungen der Wirkung von Mercaptoäthanol durch Sedimentations- und Lichtstreuungsmessungen führten zu einer Ablehnung der Hypothese, daß die Makroglobuline ein Aggregat von γ-Globulinen bilden; ihre Struktur ist wesentlich komplizierter. Der Abbau eines speziellen Makroglobulins in kalter verdünnter Lösung bei Gegenwart eines „Serum-Faktors" (wahrscheinlich ein Protein) wurde untersucht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Moacanin, J., V. F. Felicetta u. *J. L. McCarthy* (Pulp Mills Research u. Dept. of Chemistry a. Chem. Engng., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Lignin. 10. Mitt.: Ableitung einer Beziehung für den Momentanzustand der Verteilung der Diffusionskoeffizienten in Polymeren.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2052–2054, 1959.)

Es wird eine Gleichung abgeleitet, durch welche die Verteilung der Diffusionskoeffizienten mit der Konzentrationsverteilung in einem System Polymer/Lösungsmittel in Zusammenhang gebracht werden kann. Das Polymer wird als einseitig unbegrenzter Festkörper betrachtet, der zur Zeit Null in das Lösungsmittel gebracht wird. Nach einer bestimmten Diffusionszeit wird die augenblickliche Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht experimentell bestimmt und daraus die von der Molekulargewichtsverteilung abhängige Diffusionskoeffizientenverteilung der Probe berechnet. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Moacanin, J., H. Nelson, E. Back, V. F. Felicetta u. *J. L. McCarthy* (Pulp Mills Res. u. Dept. of Chem. and Chem. Engng., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Lignin. 11. Mitt.: Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in Ligninsulfonat-Polymeren durch Diffusionsmessungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2054–2060, 1959.)

Das normale Verfahren zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung ist sehr zeitraubend und auch ungenau, da es über die Verteilung in den einzelnen isolierten Fraktionen nichts aussagen kann. In der vorliegenden Arbeit wird eine Möglichkeit beschrieben, auf Grund von Diffusionsmessungen eine Aussage über die Molekulargewichtsverteilung machen zu können. Zur Messung wird ein einseitig unbegrenztes Polymer benutzt und die Konzentrationsverteilung nach einer bekannten Diffusionszeit gemessen. Unter bestimmten Bedingungen kann mittels statistischer Methoden die Verteilung der Diffusionskoeffizienten daraus berechnet werden. Für einige Fraktionen von Polyligninsulfonat werden Meßwerte und Berechnungen der Diffusionskoeffizienten angegeben. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Piez, K. A. (Nat. Inst. of Dental Res., Nat. Insts. of Health, Bethesda 14, Md., USA). **Die Beziehung zwischen der Aminosäurenzusammensetzung und der Denaturierung von Wirbeltierkollagenen.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 247, 1960.)

Es werden die Beziehungen zwischen Prolin- und Hydroxyprolingehalt von Wirbeltierkollagenen einerseits und der Schrumpfungstemperatur andererseits untersucht.

W. Eisenmann (Würzburg)

Préaux, G. u. *R. Lontie* (Lab. de Biochimie II, Univ., Louvain, Belgien). **Kristallisation der Zink-, Cadmium-, Kupfer- und Bleiderivate des β-Lactoglobulins.** (Arch. Int. Physiol. Biochim. **67**, 120–121, 1959.)

Werden wäßrigen (Konzentration 5 g/l), mittels 0,1 n NaOH auf $p_H = 5{,}6$ eingestellten Lösungen von β-Lactoglobulin bei Raumtemperatur 0,5 mol. Lösungen der Acetate von Zn oder Cd oder 0,06 mol. Lösungen derjenigen von Cu(II) oder Pb(II) in solchen Mengen zugesetzt, daß schließlich Konzentrationen von 1–8 bzw. 0,1–8 Millimol entstehen, so bilden sich die entsprechenden Metallderivate des Proteins. Am leichtesten gelingt hier die Kristallisation der Zn-Verbindung, deren Ausbeute mit der Konzentration der Zn^{2+} unter gleichzeitiger Verminderung der Länge der nadelförmigen Kristalle zunimmt. Die Derivate der Cd^{2+}, Cu^{2+} und Pb^{2+} sind dagegen nur bei höheren Konzentrationen der Kationen frei von amorphen Beimengungen zu isolieren, deren Anteil bei den Konzentrationen 2- bzw. 1- bzw. 0,6-mol. Maximalwerte erreicht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Préaux, G. u. *R. Lontie* (Lab. de Biochim. II, Univ., Louvain, Belgien). **Kristallisation der Mangan-, Kobalt- und Nickelderivate des β-Lactoglobulins.** (Arch. Int. Physiol. Biochim. **67**, 121–122, 1959.)

Die Mn-, Co- und Ni-Derivate des β-Lactoglobulins lassen sich aus wäßriger Lösung (Konzentration 5 g/l, mit 0,1-n NaOH auf $p_H = 5{,}6$ eingestellt) des Proteins kristallin gewinnen, wenn diese nach Zusatz der Kationen [0,5-mol. Lösung von $MnSO_4$ bzw. $NiSO_4$ bzw. $Co(CH_3COO)_2$, bis Endkonzentrationen von 1–25 Millimol erreicht sind] mit etwas Aceton bis zum Eintritt einer schwachen Trübung versetzt werden. Die benötigte Menge an Aceton steigt parallel der Konzentration der Kationen, sie ist am stärksten im Falle der Mn^{2+}. Der Kristallisationsprozeß benötigt mehrere Tage oder gar Wochen, er verläuft am günstigsten bei folgenden Konzentrationen (in Millimol des Kations): 1–10 (Co^{2+}), 1–5 (Ni^{2+}), 1–2 (Mn^{2+}). Das Co-Derivat ist schwach rosafarben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rackis, J. J., H. A. Sasame, R. L. Anderson u. *A. K. Smith* (Northern Res. Labor., Peoria, Ill., USA). **Chromatographie von Sojabohne-Proteinen. 1. Mitt.: Fraktionierung von Molkenproteinen an Diäthylaminoäthylcellulose.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6265–6270, 1959.)

Es wird eine Methode zur Trennung der Sojabohnen-Molkenproteine im analytischen und präparativen Maßstab beschrieben. Die Molke wurde wie folgt gewonnen: Das entfettete Mehl wurde mit Wasser extrahiert; die zentrifugierte Lösung wurde mit HCl auf p_H 4,4 gebracht und der Niederschlag verworfen. Die Lösung (= Molke) wurde mit NaOH auf p_H 8,0 gebracht und der Niederschlag abzentrifugiert. Die Molke wurde dann gegen kaltes destilliertes Wasser dialysiert. – Zur schrittweisen Elution der an einer Cellulose-Ionenaustauschersäule (Diäthylaminoäthylcellulose, DEAE-Cellulose) adsorbierten Proteine wurden Salzlösungen steigender Konzentration verwendet (0,0 bis 0,3 mol. NaCl in 0,01 mol. Phosphatpuffer p_H 7,6). Die eluierten Fraktionen wurden auf ihre biologische Aktivität untersucht (Trypsininhibitor-, Phosphatase-, β-Amylase- und Hämagglutininaktivität) und elektrophoretisch und durch ihr Verhalten in der Ultrazentrifuge charakterisiert. Die Molkenlösung konnte in 13 elektrophoretisch unterscheidbare und in 8 in ihrem Sedimentationsverhalten unterschiedliche Fraktionen getrennt werden ($S_{20\,w}$ zwischen 0,99 und 6,14 S). Zwischen der Reihenfolge der Elution und der elektrophoretischen Beweglichkeit der chromatographischen Fraktionen besteht gute Korrelation, d. h. die Trennung beruht vorwiegend auf Ionenaustausch. – Aus der Molke konnten 2 Trypsininhibitoren hoher Reinheit isoliert und voneinander getrennt werden. Einer der Trypsininhibitoren war bei Ultrazentrifugation und Elektrophorese einheitlich. Die Hämagglutinin-Aktivität befand sich zu 93% in 2 chromatographischen Fraktionen, während die Phosphatase- und die β-Amylaseaktivität sich über mehrere Fraktionen verteilten.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Rosenkranz, H. S. u. *A. Bendich* (Sloan-Kettering Inst. f. Cancer Res. and Sloan-Kettering Div. of Cornell Univ. Med. Coll., New York, N.Y., USA). **Untersuchungen über die Wirkung von Hitze auf Desoxyribonucleinsäure.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6255–6259, 1959.)

Lösungen von Desoxyribonucleinsäure (DNS) aus Kalbsthymus (1 mg/ml) wurden in 0,01 m Phosphatpuffer von p_H 7 oder in dest. Wasser 1 Std. auf 100° erhitzt. Die erhitzten Lösungen zeigten einen Anstieg der Absorption bei 260 mμ; der Effekt betrug bei der in Wasser gelösten DNS nur 2,9% gegenüber 15,2% bei der in Puffer gelösten DNS, was darauf zurückzuführen ist, daß bereits beim Lösen in Wasser eine Denaturierung eintritt, so daß die Absorption der DNS-Lösung 17,2% höher ist als die der DNS-Lösung in Puffer. Bei Alkalisierung der erhitzen Lösungen kommt es nochmals zu einem Anstieg der Absorption bei 260 mμ um 8,0% für DNS in Wasser und 15,8% für DNS in Puffer. Während DNS-Lösungen in Wasser oder Puffer bei Dialyse gegen 0,01 m Phosphatpuffer und 0,20 m NaCl keine dialysablen Substanzen liefern, ist dies der Fall nach Erhitzen auf 100°. – Die Chromatogramme (Anionenaustausch-Cellulose, *Ecteola*-SF-1) der erhitzten Proben unterscheiden sich deutlich von denen der unbehandelten Lösungen. Das gleiche gilt für das Sedimentationsverhalten. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß Salz eine schützende Wirkung auf die DNS hat. Bei der Hitzedenaturierung der DNS entsteht ein Produkt, das aus Molekülen verschiedener Größe mit verschiedenen Denaturierungsgraden besteht. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Scatchard, G. u. *J. Bregman* (Dept. of Chem., Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Physikalische Chemie von Proteinlösungen. 8. Mitt.: Der Einfluß der Temperatur auf die Lichtstreuung von Serumalbuminlösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6095–6100, 1959.)

Die Lichtstreuung von Rinderserum-Mercaptalbuminlösungen wurde bei 7°, 25° und 44° bei

p_H-Werten von 4 bis 7,5 in 0,003 und 0,1 m NaCl-Lösung gemessen. Aus den Meßwerten wurden der 2. osmotische Virialkoeffizient und die entsprechende Enthalpie bestimmt; die *Donnan*-Beträge und die Beträge für die elektrostatische Wechselwirkung wurden aus der Theorie errechnet. Die nichtelektrostatischen Beträge von Enthalpie und Entropie sind im untersuchten Bereich unabhängig von p_H-Wert und Ionenstärke.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Scatchard, G. u. *S. Zaromb* (Dept. of Chem., Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Physikalische Chemie von Proteinlösungen. 9. Mitt.: Eine Lichtstreuungsuntersuchung über die Bindung von Trichloracetation an Serumalbumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6100–6104, 1959.)

Die Trübung von Rinderserum-Mercaptalbumin in isoionischen Lösungen mit 0,01 bis 2,5 m Natriumtrichloracetat und Zusatz von Säure oder Base (0,05 bis 0,25 m Salz) wurde gemessen. Das Salz verursacht eine Aggregation, so daß die Bindung nicht aus dem scheinbaren Molekulargewicht berechnet werden kann. Aus dem 2. Virialkoeffizienten ergeben sich Werte für die Bindung, die mit denen anderer Methoden bei niedriger Salzkonzentration übereinstimmen. Bei hohen Salzkonzentrationen überschreiten diese Werte die Zahl der basischen Gruppen. Im untersuchten Bereich hat die Zugabe von Säure oder Base nur einen sehr geringen Einfluß auf die Nettoladung

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Scatchard, G., Y. V. Wu u. *A. L. Shen* (Dept. of Chem., Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Physikalische Chemie von Proteinlösungen. 10. Mitt.: Die Bindung kleiner Anionen durch Serumalbumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6104–6109, 1959.)

Die Bindung von Chlorid-, Fluorid-, Thiocyanat- und Trichloracetationen aus Lösungen ihrer Natriumsalze an Rinderserum-Mercaptalbumin wurde durch Messung des p_H-Wertes, des elektrischen Potentials von Anionenaustauscher-Elektroden und – in konzentrierteren Salzlösungen – des osmotischen Druckes untersucht. Aus der Messung der elektromotorischen Kraft ergibt sich, daß die ersten 27 Anionen an denselben Stellen gebunden werden, eine Stelle in erster Klasse (vgl. J. Amer. chem. Soc. **79**, 12, 1957), 8 in zweiter Klasse, 18 in dritter Klasse; die Verhältnisse der Konstanten sind: $K_{1A}^\circ = 24\,K_{2A}^\circ = 720\,K_{3A}^\circ$, sowie $K_{1Cl}^\circ = 2400$, $K_{1F}^\circ = 3600$, $K_{1SCN}^\circ = 24000$, $K_{1TCA}^\circ = 120000$. Aus der Bestimmung des osmotischen Druckes geht hervor, daß es zahlreiche andere Stellen gibt (etwa 70), die nur sehr geringe Spezifität gegenüber den Anionen zeigen.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Schildkraut, C. L. u. *H. A. Scheraga* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Strukturuntersuchungen an Ribonuclease. 2. Mitt.: Studien über den Deuteriumaustausch an zwei kristallinen Formen der Rinonuclease.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 58–62, 1960.)

Es wurden Studien über den Deuteriumaustausch an *Armour* Ribonuclease 381–059 und an zwei Proben (Ribonuclease II und III), die von *King* und Mitarb. hergestellt worden waren, durchgeführt. Eine vollständige Deuterierung kann nur erreicht werden, wenn sich das Molekül oberhalb der Umwandlungstemperatur befindet.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Hvidt* und *Haggis* läßt sich ein beträchtlicher Anteil der Wasserstoffatome nur langsam austauschen. Unterhalb der Umwandlungstemperatur, d. h. unterhalb von 38°, sind etwa 20 Wasserstoffatome hinreichend geschützt, um sich dem Austausch zu entziehen. Zwei Gruppen von je 25 Wasserstoffatomen lassen sich wohl schneller bei 0° austauschen, aber noch langsam genug, um die Vermutung auszusprechen, daß sie an einer Faltung des Moleküls beteiligt sind. Die restlichen 175 Wasserstoffatome lassen sich erheblich schneller bei 0° austauschen, was zu der Vermutung führt, daß diese sich in dem im Zustande des statistischen Knäuels vorliegenden Teile des Moleküls befinden. Ribonuclease II und Armour Ribonuclease 381-059 sind mittels der Methode des Deuterium-Wasserstoff-Austausches nicht unterscheidbar. Unter diesem Kriterium scheint Ribonuclease III in Lösung eine Konfiguration zu besitzen, in der ein größerer Anteil ihrer Wasserstoffatome geschützt ist.

W. Eisenmann (Würzburg)

Sowinski, R., L. Oharenko u. *V. L. Koenig* (Dept. of Biochem., Northwestern Univ. Med. School, Chicago, Ill., USA). **Sedimentations-, Viskositäts- und Lichtstreuungsuntersuchungen an Rinder-Fibrinogen bei verschiedenen Ionenstärken.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6193–6198, 1959.)

Der Einfluß der Ionenstärke auf die Sedimentation, die Viskosität und die Lichtstreuung von 2 Rinder-Fibrinogen-Präparaten (*Pentex Corporation* und *Armour Laboratories*) wurde untersucht. Die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentation steigt mit steigender Ionenstärke der Lösungen. Die Sedimentationskonstanten konvergieren für unendliche Verdünnung zu den Werten 7,38 S für das eine (*Pentex*) und 8,04 S für das andere (*Armour*) Präparat. Die Intrinsic-Viskosität beider Fibrinogenpräparate steigt ebenfalls mit steigender Ionenstärke der Lösungen. Der Einfluß der Ionenstärke auf das partielle spezifische Volumen des einen Präparates (*Pentex*) war unbedeutend, während das partielle spezifische Volumen des anderen Präparates (*Armour*) mit steigender Ionenstärke fiel. Aus der Viskosität, der Sedimentation und dem partiellen spezifischen Volumen ergab sich ein durchschnittliches Molekulargewicht von 253500 bei einer Moleküllänge von 538 Å und einer Dicke von 32 Å. Mittels der Lichtstreuungsmethode ergab sich ein Durchschnittsmolekulargewicht von 245000 in 0,1 m Lösung und von 389000 in 0,5 m Lösung. Der Einfluß der Ionenstärke auf die Sedimentations-, Viskositäts- und Lichtstreuungseigenschaften des Rinderfibrinogens im Zusammenhang mit Hydratation, Molekülgestalt und Anwesenheit von Verunreinigungen wird diskutiert. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Spahr, P. F. u. *A. Tissières* (Biol. Labs., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Nucleotid-Zusammensetzung der Ribonucleoprotein-Teilchen aus Escherichia coli.** (J. Molecular Biol. **1**, 237–239, 1959.)

In den drei verschiedenen Arten von Ribonucleoprotein-Teilchen, die in *Escherichia coli* auftreten, ist die Zusammensetzung der vier hauptsächlichen Nucleotide die gleiche; die Sedimentationskonstanten der drei verschiedenen Ribonucleoprotein-Arten sind 30 S, 50 S und 70 S.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Steinbuch, M. u. *M. Quentin* (Centre Nat. de Transfusion Sanguine, Paris, Frankreich). **Gewinnung von Ceruloplasmin.** (Nature **183**, 323–324, 1959.)

Beschreibung einer Methode zur Abtrennung des Kupfer-Proteins Ceruloplasmin aus den Serumfraktionen III und IV (nach *Cohn*) durch Subfraktionierung mit Rivanol (= Diamino-äthoxyacridin-lactat). Diese umfaßt folgende Stufen: 1. Fällung einiger Begleitglobuline durch Rivanol bei $p_H = 6$. 2, p_H-Einstellung auf 7,8 und Zusatz von weiterem Rivanol zur Fällung der Ceruloplasmin enthaltenden Fraktion, bis End-p_H-Wert von 7,3 bis 7,5 erreicht wird. 3. Spaltung des Ceruloplasmin-Rivanol-Komplexes bei $p_H = 4$ und Extraktion der Begleitproteine mit 50%igem Alkohol. 4. Extraktion von Ceruloplasmin aus dem Rückstand bei $p_H = 6$. Reines Ceruloplasmin erhält man durch erneute Fällung bei $p_H = 5{,}9$ und einer Alkoholkonzentration von 25%.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Suzuki, K. (Ritumeikan Univ., Kyoto, Japan). **Untersuchung über Denaturierung von Ovalbumin unter hohem Druck.** (Rev. Physic. Chem. Japan **28**, 24–30, 1958.)

Die Denaturierungsgeschwindigkeit von Ovalbumin unter dem Einfluß hoher Drucke (bis 5000 kg/cm²) wurde im Temperaturbereich von 10° bis 70° in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit des Druckes (bis 60 min) in Acetatpufferlösungen von $p_H = 4{,}8$ durch Messung der Konzentrationsänderung verfolgt, die infolge der durch die Denaturierung hervorgerufenen Fällung des Proteins eintritt. Weiter wurde der p_H-Einfluß bei den p_H-Werten 4,0 ~ 7,0 in Ovalbuminlösungen der Konzentration ca. 0,7 mg/ml nach 10 min Einwirkung eines Druckes von 5000 kg/cm² bei 20° bestimmt, wobei man für $p_H = 4{,}8$ (isoelektrischer Punkt des Ovalbumins) den Maximalwert der Denaturierungsgeschwindigkeit fand. Reversibilität der Denaturierung war in keinem Falle festzustellen. Oberhalb ~ 4000 kg/cm² bewirkte bei Temperaturen $< 50°$ weiterer Druckanstieg sehr starke Zunahme der Fällung, die bei einem temperaturabhängigen Druckendwert quantitativ wurde. Bei Temperaturen $> 50°$ wird der Druckeffekt wegen der gleichzeitig verlaufenden Wärmedenaturierung kompliziert. Insgesamt wurden Bereiche verschiedenen Denaturierungsverlaufes festgestellt, in denen unterschiedliche Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie E und die Änderung des Mol.-Volumens bei der Aktivierung (ΔV^*) auftreten: 1. bei relativ hohem Druck und niedriger Temperatur, wo $E < 0$, $\Delta V^* < 0$; 2. bei relativ niedrigem Druck und hoher Temperatur, wo $E > 0$, $\Delta V^* > 0$; und 3. bei hohem Druck und hoher Temperatur, wo $E > 0$, $\Delta V^* < 0$ ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanford, C., L. G. Bunville u. *Y. Nozaki* (Dept. of Chem., State Univ. of Iowa, USA). **Die reversible Konfigurationsänderung von β-Lactoglobulin bei p_H 7,5.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4032–4036, 1959.)

Bei Variation des p_H-Wertes stellt man bei β-Lactoglobulin eine Eigenschaftsänderung in der Nähe des p_H-Wertes 7,5 fest. Diese Eigenschaftsänderung läßt sich feststellen durch Messung der spezifischen optischen Drehung und durch Titrationskurven. Bei beiden Methoden tritt bei p_H 7,5 ein reversibler Sprung in der Kurve auf, während bei p_H-Werten über 10 irreversible Denaturierung eintritt. Die gleiche Erscheinung wurde von *Pedersen* schon 1936 durch Messungen mit der Ultrazentrifuge gefunden, allerdings war der Effekt so klein, daß er nicht sicher von einem Meßfehler unterschieden werden konnte. Die Konfigurationsänderung wird bewirkt durch die Umwandlung der Imidazolgruppen des Moleküls im Alkalischen, die begleitet wird durch die Freisetzung zweier Carboxylgruppen, die vorher im Inneren der Helix durch Wasserstoffbrücken blockiert waren.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Van Kley, H., S. E. Kornguth u. *M. A. Stahmann* (Dept. of Biochem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **p_H-Titration-Studien an polypeptidartigen Proteinen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4370–4373, 1959.)

p_H-Titrationskurven von Rinder- und Kaninchen-Serumalbumin, die durch chemische Behandlung mit Polypeptiden von Glycin, Leucin, Phenylalanin, Glutaminsäure oder Lysin verändert worden waren, wurden durch eine kontinuierliche Mikro-p_H-Titrationsmethode bestimmt. Die Anzahl der zugefügten Polypeptidketten und die durchschnittliche Kettenlänge wurden berechnet. Das ungewöhnliche Verhalten von Polylysyl-Rinder-Serumalbumin wurde als eine Einwirkung von Polylysylresten auf Tyrosingruppen des Proteins erklärt.

W. Eisenmann (Würzburg)

Walker, J. B. u. *M. S. Walker* (Dept. of Biochem., Baylor Univ. Coll. of Med., Houston, Tex., USA). **Inhibierung der Sulfhydryl-Enzyme durch Formamidin-disulfid.** (Arch. Biochem. Biophys. **86**, 80–84, 1960.)

Papain, Urease und Arginin-Glycin-Transamidinase werden durch Formamidin-disulfid stark inhibiert. Es wird der Beweis geliefert, daß Formamidin-disulfid mit Sulfhydrylgruppen der empfindlichen Enzyme reagiert, wobei das hauptsächliche Reaktionsprodukt zunächst ein gemischtes Disulfid ist, ähnlich dem bekannten gemischten Disulfid aus Cystein und iso-Thioharnstoff. Die Reaktion von Formamidin-disulfid mit den Sulfhydrylgruppen der Enzyme erfolgte rasch. Der Überschuß des Reagens zersetzt sich innerhalb einiger Minuten beim physiologischen p_H-Wert. Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, daß die essentielle Sulfhydrylgruppe der Transamidinase im aktiven Zentrum des Enzyms liegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wong, R. C. u. *I. E. Liener* (Dept. of Agriculture Biochem., Univ. of Minnesota, St. Paul, Minn., USA). **Aktive und inaktive Modifikationen von Trypsin durch Acetylierung.** (Biochim. Biophys. Acta **38**, 80–87, 1960.)

Bei der Acetylierung von Trypsin mit Essigsäureanhydrid entsteht ein heterogenes Gemisch von acetylierten Derivaten. Die am stärksten acetylierte Fraktion (85 bis 90%) ist enzymatisch inaktiv, während die teilweise acetylierte (etwa 50%) Fraktion ebenso aktiv ist wie das unmodifizierte Trypsin. Diese beiden Formen des Trypsins lassen sich weiter durch ihre unterschiedliche Löslichkeit unterscheiden, ferner ist das chromatographische Verhalten an DEAE-Cellulose und die optische Drehung verschieden. Die Auswirkungen dieser Ergebnisse auf die strukturelle Voraussetzung für die enzymatische Aktivität werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Allen, G., G. Gee u. *J. P. Nicholson* (Univ., Manchester, Großbritannien). **Mischbarkeit von Polymeren: 1. Phasengleichgewichte in Systemen aus zwei Polymeren und einem gemeinsamen Lösungsmittel.** (Polymer **1**, 56–62, 1960.)

Die Phasengleichgewichte in ternären Systemen aus zwei Polymeren und einer Flüssigkeit wurden untersucht. Die gemessene Verteilung der Polymeren zwischen zwei koexistierenden Phasen wird dazu benützt (in Verbindung mit der Theorie von *Flory-Huggins*), um die Konstanten für die Wechselwirkung zwischen zwei Polymeren abzuleiten. Diese ermöglichen eine Voraussage über die Mischbarkeit und die Mischungswärme dieser Polymeren in binären Gemischen. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zeigen jedoch, daß die Mischbarkeit geringer und die Mischungswärme größer ist, als die Theorie voraussagt. Man schließt daraus, daß solche Untersuchungen an ternären Systemen nicht das tatsächliche Verhalten von binären Polymergemischen aufzuklären vermögen. Die möglichen Gründe für diese Diskrepanz werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bateman, J., R. E. Richards, G. Farrow u. *I. M. Ward* (Res. Dept., Fibres Div., Imperial Chem. Industries Ltd., Harrogate, u. Physical Chem. Lab., Oxford, Großbritannien). **Molekelbewegung in Polyäthylenterephthalat und anderen Glykol-Terephthalat-Polymeren.** (Polymer **1**, 63 bis 71, 1960.)

An Polyäthylenterephthalat und anderen Glykolterephthalat-Polymeren wurden im Temperaturintervall zwischen 90° K und den Schmelzpunkten der Polymeren röntgenanalytische Untersuchungen und Messungen der magnetischen Kernresonanz durchgeführt. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß keine Übergänge 1. Ordnung in diesen Polymeren innerhalb dieses Temperaturintervalles erfolgen. Man fand jedoch, daß die Orientierung der Kristallite in Polyäthylenterephthalat bei Temperaturen, die etwa 30° unterhalb des Schmelzpunktes lagen, verschwand; die exakte Temperatur hing von der anfänglichen Orientierung ab. Interessant war die Tatsache, daß Differenzen in den Ausdehnungskoeffizienten bei Polyäthylenterephthalat-Proben von verschiedener Kristallinität auftraten. Die magnetischen Kernresonanz-Spektren wurden im Temperaturintervall zwischen 90° K und Raumtemperatur aufgenommen. In diesen ließen sich keine definierten Übergänge fixieren. Der Übergang bei tiefer Temperatur ist in diesen Polymeren anscheinend auf sehr kleine Molekelbewegungen beschränkt. Der Strukturübergang bei hoher Temperatur scheint andererseits zumindest mit der Drehung der aliphatischen Bindung der Molekeln in den amorphen Bezirken verknüpft zu sein. Man fand auch, daß die gemessenen zweiten Momente dieser Polymeren bei 90° K größer sind, als den berechneten Werten für kristalline Polymere entsprechen würde. Dies wurde bereits früher für Polyäthylenterephthalat festgestellt und wurde auf die Verknäuelung der Molekeln in den amorphen Bezirken zurückgeführt, wobei eine sehr starke Annäherung einiger Protonen eintreten kann.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Botré, C., V. L. Crescenzi, A. M. Liquori und *A. Mele* (Laboratorio Ricerche sulla Struttura e l'Attività die Composti Chimici, Istituto di Chimica Farmaceutica, Università di Roma, Istituto di Chimica Generale, Università di Bari, Italien). **Konzentrationsgradient und Diffusionspotential in Lösungen von Kolloidelektrolyten.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 1975–1981, 1959.)

Mit einer im einzelnen beschriebenen Apparatur können lineare und stabile Konzentrationsgradienten erzeugt und Diffusionspotentiale gemessen werden. Aus ihnen wurden die Überführungszahlen des Na-Ions für Na-Polyacrylat, für ein Copolymeres von Na-Maleat und Vinylacetat und für *Grahams*ches Salz berechnet. Dazu wurden die aus früheren Membranpotentialmessungen erhaltenen Werte für die Aktivitätskoeffizienten des Na-Ions in denselben Polyelektrolyten mitverwendet. Bei gleichartigen Messungen mit Na-Dodecylsulfat erhält man für die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration eine Unstetigkeit bei der kritischen Micellbildungskonzentration, die zur Bestimmung der letzteren ausgenutzt werden kann.
H. Lange (Düsseldorf)

Chaiken, R. F., W. H. Andersen, M. K. Barsch, E. Mishuck u. *R. D. Schultz* (Aerojet-General Corp., Azusa, Cal., USA). **Kinetik des Oberflächenabbaues von Polymethylmethacrylat.** (J. Chem. Physics **32**, 141–146, 1956.)

Der Oberflächenabbau von linearem und verzweigtem Polymethylmethacrylat (PMM) wurde im Temperaturintervall von 550° bis 910° untersucht. Es ließ sich zeigen, daß die Oberflächenvergasung als Folge des hohen Wärmestromes an der sich zersetzenden PMM-Oberfläche einen Depolymerisationsprozeß und die Oberflächendesorption des Methylmethacrylat-Monomers einschließt. Man fand, daß die scheinbare Aktivierungsenergie für die lineare Pyrolyse-Geschwindigkeit für die feste PMM-Oberfläche mit steigender Oberflächentemperatur abnimmt, wobei Annäherung an einen konstanten Grenzwert von $11{,}2 \pm 0{,}6$ kcal/Mol bei ca. 650° für lineares PMM und bei ca. 770° für verzweigtes PMM erreicht wird. Der Mechanismus des Oberflächenabbaues wird durch folgende Schritte beschrieben: 1. Bildung des Monomers im Oberflächen-Substrat, 2. Diffusion des Monomers an die Oberfläche und 3. Desorption des Monomers von der Oberfläche. Die Daten für die lineare Pyrolysegeschwindigkeit wurden mittels einer theoretischen Behandlung der Absolutgeschwindigkeiten der Oberflächenzersetzung verglichen. Es zeigte sich, daß die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen gut übereinstimmen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Fujita, H., A. M. Linklater u. *J. W. Williams* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Eine Studie über das Sedimentationsgleichgewicht und die Viskosität des Systems aus Polystyrol und Cyclohexan nahe der Flory-Temperatur.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 379–386, 1960.)

Die Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichtsmethode wurde zur Untersuchung der thermodynamischen Wechselwirkungen in nicht-idealen Lösungsmitteln herangezogen. In kürzlichen theoretischen Abhandlungen über diese Probleme glaubten jedoch *Schulz* und *Wales, Williams* u. Mitarb. die Abhängigkeit des Molekulargewichts vom thermodynamischen Paar-Wechselwirkungsparameter, der im ersten Glied der Virialentwicklung für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten der einzelnen gelösten Stoffe in einem polydispersen System erscheint, vernachlässigen zu können.

Von *Fujita* wurde nun ein Versuch unternommen, diesen Effekt theoretisch zu erfassen. Es scheint, daß für polydisperse Systeme Ordinatenabschnitt und Grenztangente bei der funktionellen Darstellung von $1/M_{app}$ in Abhängigkeit von C_0 ($M_{app.}$ = scheinbares Molekulargewicht bei der Ausgangskonzentration C_0) die Berechnung des Gewichts-Durchschnittswertes des Molekulargewichts und des 2. Virialkoeffizienten, wie man ihn auch aus Lichtstreuungsversuchen erhält, ermöglicht. Der Bericht beabsichtigt, diese neue theoretische Erkenntnis zur Bestimmung der Temperaturänderung dieses 2. Virialkoeffizienten für das System Polystyrol-Cyclohexan im Gebiet der *Flory*-Temperatur anzuwenden. Außerdem hat es die theoretische Arbeit von *Kurata* u. a. ermöglicht, die Temperaturabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten einer gegebenen Lösung in diesem Temperaturbereich aus Messungen der Viskositätszahlen bei übereinstimmenden Temperaturen vorauszusagen. Da für das ausgewählte System Polymerisationsprodukt/Lösungsmittel Angaben über den osmotischen Druck, die Lichtstreuung und die Viskosität verfügbar waren, konnte weiterhin der Sedimentations - Diffusions - Gleichgewichtsversuch zur Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel herangezogen werden.

W. Eisenmann (Würzburg)

Henglein, A. (Radiation Res. Lab., Mellon Inst., Pittburgh, Pa., USA). **Vernetzung von Polymeren in Lösung durch γ-Strahlen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1852–1858, 1959.)

Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat und Polystyrol wurden in Lösung mit einem Kobalt-60-Strahler bestrahlt. Hierbei trat sowohl intermolekulare Vernetzung als auch Abbau der Hauptketten auf. Unterhalb einer kritischen Polymerkonzentration, die außerdem noch von der Art des Lösungsmittels abhängt, tritt keine durchgehende Vernetzung auf, da in verdünnten Lösungen die Abbaureaktion vorherrschend ist. Für jedes der drei untersuchten Polymeren wurden nur wenige Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische gefunden, bei welchen diese kritische Konzentration geringer als 10 g/100 ml beträgt. Es besteht kein Zusammenhang zwischen der Strahlungsempfindlichkeit des Lösungsmittels und der Vernetzungsgeschwindigkeit des gelösten Polymeren. Allerdings verläuft die Vernetzung in schlechten Lösungsmitteln etwas rascher.

Die Gel-Dosis ist die Bestrahlungsdosis, bei der ein plötzliches starkes Ansteigen der Viskositätszahl in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit erfolgt. Die Gel-Dosis steigt in konzentrierten Polymerlösungen häufig mit steigender Konzentration an.

Radikalfänger verhindern die Vernetzung und werden meistens in die Polymeren eingebaut.

Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, bei dem die Primärschritte die Bildung von Makroradikalen und von Lösungsmittelradikalen durch direkte Strahlungswirkung sind. Vernetzung wird durch Reaktion der Makroradikale bewirkt. Die Lösungsmittelradikale beschleunigen oder verlangsamen die Vernetzung, indem sie entweder mit dem Polymer zusätzliche Makroradikale bilden oder indem sie Makroradikale desaktivieren.

Der Anstieg der Gel-Dosis in konzentrierten Lösungen wird darauf zurückgeführt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Makroradikale in hochviskosen Lösungen stark herabgesetzt ist.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Kerber, H. (Inst. für chem. Technol., T. H. München). **Zum Lösungsmitteleinfluß bei der Bildung von Polystyrolperoxyd.** (Z. Elektrochem. **63**, 296–301, 1959.)

Die Kinetik der Bildung von Polystyrolperoxyd wurde in reinem Styrol sowie in Gemischen mit 75% von verschiedenen Lösungsmitteln (*n*-Heptan, Cyclohexan, *n*-Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Chloroform, Brombenzol, Methylacetat, Cyclohexanol, *n*-Butanol, iso-Propanol, Cyclohexanon, Methanol, Nitrobenzol, Nitromethan, Acetonitril) durch volumetrische Bestimmung der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit bei Verwendung von Azodiisobuttersäurenitril bei 50,0 ± 0,1° unter einem Gasdruck (Dampfdruck der Reaktionslösung + O_2-Partialdruck) von 720 Torr untersucht. Dabei fand man eine Abhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels in der Weise, daß die Reaktion schneller verlief, wenn die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels größer war als die von Styrol, dagegen langsamer in Lösungsmitteln mit kleineren Dielektrizitätskonstanten. Verschiedene Möglichkeiten zur Beeinflussung der einzelnen Teilreaktionen durch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels werden diskutiert. Eine qualitative Deutung der experimentellen Ergebnisse ergibt sich bei Heranziehung der Ansätze von *Alfrey* u. *Price* (J. Polymer Sci. **2**, 101, 1947) für die Behandlung von Copolymerisationssystemen, wenn man die Wechselwirkung effektiver Ladungen im Übergangszustand als durch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels beeinflußbar annimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kilb, R. W. (General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y., USA). **Der Einfluß von gleichzeitig verlaufendem Molekülabbau und Vernetzung eines Polymeren auf die Viskositätszahl.** (J. Physic. Chem. **63**, 1838–1843, 1959.)

Im Verlauf verschiedener Prozesse werden Polymermoleküle gleichzeitig abgebaut und vernetzt, z. B. bei Bestrahlungen oder Oxydationen. Dies führt zu einem Polymeren mit starker Kettenverzweigung und einem Molekulargewicht, das entweder höher oder niedriger als das Ausgangsmolekulargewicht ist. In der vorliegenden Arbeit wird die Änderung der Viskositätszahl (Intrinsic-Viskosität) während eines Bestrahlungsprozesses experimentell ermittelt. Aus den erhaltenen Viskositätszahlen wird das Verhältnis von Molekülabbau zum Anteil der Vernetzung rechnerisch ermittelt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den theoretisch zu erwartenden gut überein. Quantitativ lassen sich die Messungen in einem Bereich von 1:10 für das Verhältnis von Abbau zu Vernetzung durchführen. Außerhalb dieses Bereiches hat das Verhältnis Abbau zu Vernetzung keinen Einfluß mehr auf die Viskositätszahl.

In einer anderen Versuchsreihe wurde ein Silikon-Polymer mit einer Elektronenquelle bestrahlt und die Änderung der Lichtstreuungs- und osmotischen Werte bestimmt; es ergibt sich, daß das Verhältnis von Abbau zu Vernetzung kleiner als 0,5 ist.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Kinsinger, J. B. u. *R. E. Hughes* (John Harrison Lab. of Chem., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Die Beziehung zwischen der Viskositätszahl und dem Molekulargewicht bei isotaktischem und ataktischem Polypropylen.** (J. Physic. Chem. **63**, 2002–2007, 1959.)

Die Fraktionierung von zwei Proben von isotaktischem und ataktischem Polypropylen wird ausführlich beschrieben. Das Verhältnis von Zahlenmittelwert des Molekulargewichtes zur Viskositätszahl wurde für ataktisches Polypropylen in drei Lösungsmitteln bestimmt. Zum Vergleich wurden osmotische Messungen durchgeführt. Lichtstreuungsmessungen wurden in 1-Chlornaphthalin als Lösungsmittel bis herauf zu Temperaturen von 140° durchgeführt. Sie liefern Werte für das Verhältnis des Gewichtsmittelwerts des Molekulargewichtes zur Viskositätszahl für beide Polymere. In thermodynamisch guten Lösungsmitteln sind die Konstanten K und a der *Mark-Houwink*schen Beziehung $\eta = KM^a$ für beide Polymere identisch. Aus den Lichtstreuungsdaten werden ferner Aussagen über die Gestalt der Makromoleküle gemacht. Der zweite Virialkoeffizient ist verschieden für beide Polymere. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Kuri, Z., H. Ueda u. *S. Shida* (Tokyo Labs., Japanese Assoc. for Radiation Res. on Polymers, Kamifujimae, Bunkyoku, Tokyo, Japan). **Die Einflüsse von Gasen auf bestrahltes Polyvinylchlorid nach den Ergebnissen von Untersuchungen der Elektronenspin-Resonanz.** (J. Chem. Physics **32**, 371–374, 1960.)

Die durch γ-Bestrahlung von Polyvinylchlorid-Pulver in verschiedenen Gasen und im Vakuum entstehenden Radikale wurden durch Beobachtung der Elektronenspin-Resonanz verfolgt. Dabei erhielt man unterschiedliche Diagramme bei der Bestrahlung im Vakuum, Luft und in Schwefeldioxyd. Keine Elektronenspin-Resonanz-Absorption erhielt man bei Bestrahlung in Stickoxyd, Halogenen und Schwefelwasserstoff. Durch Messung der Geschwindigkeit der Rekombinationsreaktion des im Vakuum entstehenden Radikals bei verschiedenen Temperaturen ermittelte man eine Aktivierungsenergie von 38 kcal/Mol.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Long, F. A. u. *D. Richman* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaka, N. Y., USA). **Konzentrationsgefälle der Diffusion von Dämpfen in glasige Polymere und ihre Beziehung zu zeitabhängigen Diffusionsphänomenen.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 513–519, 1960.)

Es wurden die üblichen Gewichtszunahmeversuche für die Sorption von Methyljodiddampf in Polyvinylacetatfilmen bei 20° und in Celluloseacetatfilmen bei 40° durchgeführt. Beide Systeme zeigen das charakteristische „anomale" Verhalten, das normalerweise die Diffusion von Dämpfen in glasige Polymere begleitet. Die sich aus dieser Diffusion ergebenden Konzentrationsgradienten wurden für diese Systeme mittels der mikroradiographischen Methode gemessen. Die beobachteten Verläufe sind sehr verschieden von jenen, die für die Diffusion in nicht-glasige Polymere gefunden werden. Im einzelnen erreichen die Grenzflächenkonzentrationen ihre Gleichgewichtswerte nur sehr langsam. Sie ändern sich mit der Zeit gemäß der Gleichung $C_s = C_0 + (C_{eq} - C_0)\,(1 - e^{\beta t})$. Die anfängliche Grenzflächenkonzentration C_0 ist gewöhnlich nur ein kleiner Teilbetrag des Schlußwertes C_{eq}. Wenn man nun diese Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentration von der Zeit voraussetzt und einen konstanten Wert für den Diffusionskoeffizienten benutzt, so ist es möglich, sowohl für die Diffusion in ein anfänglich trockenes Polymer, als auch für die Diffusion in ein Polymer, das vorher mit einer gegebenen Menge Dampf in ein Gleichgewicht gebracht worden war, mathematische Lösungen zu erhalten, die dem *Fick*schen Gesetz entsprechen. Die resultierenden Gleichungen können das für den 1. Fall gefundene anomale Verhalten sowie das im 2. Fall gefundene zweistufige Verhalten erklären.

W. Eisenmann (Würzburg)

Mandelkern, L., D. E. Roberts, A. F. Diorio u. *A. S. Posner* (Polymer Structure Sect., Nat. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Abmessungsänderungen in Systemen von faserartigen Makromolekülen. Polyäthylene.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4148–4157, 1959.)

Faserartige Polyäthylene von extrem hoher Axialorientierung wurden mittels ionisierender Strahlung vernetzt, und die anisotropen Längenänderungen, die als Folge dieses Prozesses auftreten, wurden untersucht. Im Übereinklang mit theoretischen Erwartungen und mit Ergebnissen, die kürzlich in einer Studie über faserartigen Naturgummi gewonnen wurden, wächst die Länge im isotropen Zustand als Folge des Vernetzungsprozesses an, je weiter dieser fortgeschritten ist. Da die Polyäthylenfasern jedoch von Anfang an eine höhere Axialorientierung besaßen, wird in diesem Beispiel eine viel größere Dehnung im flüssigen Zustand beobachtet. Als Folge dieser Tatsache entwickelt sich bei nachfolgender Umkristallisation eine bevorzugte kristalline Axialorientierung ohne Anwendung irgendwelcher äußerer Gewalt.

Das Schmelzen und Umkristallisieren dieser Fasern ergibt ein reversibles kontraktiles System, wobei keine äußere Gewalt aufrechterhalten werden muß. Anisotrope, reversible Abmessungsänderungen von etwa 25% werden beobachtet und auf Grund gut fundierter physikalisch-chemischer Prinzipien einschlägiger makromolekularer Systeme erklärt. Diese Prinzipien werden zur Erklärung vieler der beobachteten anisotropen Abmessungsänderungen herangezogen, wie sie sich in Systemen natürlich vorkommender faserartiger Proteine finden. *W. Eisenmann* (Würzburg)

Mandelkern, L., D. E. Roberts, J. C. Halpin u. *F. P. Price* (General Electric Res. Labor. and Polymer Structure Sect., Nat. Bureau of Standards, Schenectady, N. Y. u. Washington, D. C., USA). **Schmelzen von polymeren Netzstrukturen, die aus linearem Polyäthylen dargestellt wurden: Effekt der intermolekularen Ordnung.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 46–53, 1960.)

Proben linearen Polyäthylens wurden bei verschiedenen Temperaturen, sowohl oberhalb als auch unterhalb des Schmelzpunktes, durch Elektronen hoher Energie oder ^{60}Co-γ-Strahlen vernetzt. Die Schmelzpunkte und das spezifische Volumen-Temperatur-Verhalten dieser Proben wurden als Funktionen der Strahlungsdosis und der Bestrahlungstemperatur untersucht. Im allgemeinen zeigten beide Bestrahlungsarten die gleichen Ergebnisse. Wird die Bestrahlung oberhalb der Schmelztemperatur durchgeführt, so ist sowohl die Schmelzpunktserniedrigung als auch die Verminderung des kristallinischen Gefüges empfindlicher gegenüber der Strahlungsdosis, als bei einer Bestrahlung unterhalb der Schmelztemperatur. Die beobachteten Effekte sind mit Hilfe einer kürzlichen Theorie von *Flory* erklärbar. Diese sagt aus, daß die Gitterentropie einer amorphen polymeren Netzstruktur vom Grad der vorhandenen Ordnung

abhängig ist, von dem bei der Vernetzung ausgegangen wird. Diese Betrachtungen führen zu dem Schluß, daß eine vorhandene intermolekulare Ordnung in einem hochkristallinen Polymeren zu gewissem Grad beim Schmelzen aufrecht erhalten bleibt, wenn die Vernetzungen im kristallinen Stadium durchgeführt wurden. Folglich sind die Schmelztemperaturen von auf diese Art gebildeten Netzstrukturen bedeutend höher als jene, die aus wahllos angeordneten Ketten gebildet wurden. Weiterhin wurde gefunden, daß die Schmelztemperaturen beider Vernetzungsarten beim Einbringen in einen großen Überschuß einer Flüssigkeit im Einklang mit der wohlbekannten Schmelzpunktsbeziehung erniedrigt werden, vorausgesetzt, daß man die Menge der beteiligten Flüssigkeit kennt. *W. Eisenmann* (Würzburg)

McCall, D. W. u. *E. W. Anderson* (Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J., USA). **Dielektrische Eigenschaften linearer Polyamide.** (J. Chem. Physics **32**, 237–241, 1959.)

In einem weiten Frequenz- und Temperaturbereich wurden die Dielektrizitätskonstanten und die dielektrischen Verluste für eine Reihe von linearen Polyamiden bestimmt. Es zeigte sich, daß bei geringen Frequenzen und erhöhten Temperaturen die Protonenleitung durch die amorphen Bezirke einen *Maxwell-Wagner*-Verlust hervorruft, während bei hohen Frequenzen und hohen Temperaturen die Dipolrelaxation der in den amorphen Bezirken enthaltenen Amidgruppen ein typisches Verlust-Maximum hervorruft. Die Nylon-Derivate 6, 6–6, 6–10, 7–9, 6–9 und 10–10 ergeben sehr ähnliche Resultate. Das N-methylierte Derivat von Nylon 10–10 zeigt eine wesentlich kleinere direkte Stromleitfähigkeit als Nylon 10–10 (wenn bei Temperaturen äquivalenter Kettenaktivität verglichen wird), was auf die Abwesenheit von Amidprotonen zurückzuführen ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

O'Mara, J. H. u. *D. McIntyre* (Nat. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexinkrements von Polystyrol in Lösungen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1435–1437, 1959.)

Eine genaue Kenntnis des Brechungsindexinkrements dn/dc bei verschiedenen Temperaturen ist von Bedeutung für die Ermittlung des Molekulargewichtes und des 2. Virialkoeffizienten aus Lichtstreuungsmessungen. Die Brechungsindexinkremente von zwei Polystyrolfraktionen in Cyclohexan und Toluol werden bestimmt. Die Messungen wurden interferometrisch durchgeführt; die Ergebnisse stimmen gut mit Werten überein, die auf andere Weise erhalten wurden.
P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Patterson, T. R., F. J. Pavlik, A. A. Baldoni u. *R. L. Frank* (Res. Dep. of the Morton Chemical Co., Woodstock, Ill., USA). **Polymere, die cheliertes Aluminium enthalten.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4213–4217, 1959.)

Die Bildung und Eigenschaften zweier Typen von chelierten Aluminiumpolymeren wurden untersucht. Es wurde gefunden, daß monochelierte Polymere, die aus Diisopropoxy- oder Dichloraluminiummonochelat dargestellt wurden, im allgemeinen hydrolytisch unstabile feste Verbindungen von begrenzter thermischer Stabilität sind. Durch Disproportionierung entstanden aus ihnen die beständigeren trichelierten Verbindungen und Aluminiumoxyd. Polymere des trichelierten Aluminiums wurden sowohl aus trichelierten Diestern und organischen Diolen dargestellt, als auch aus Diisopropoxymonochelat und verschiedenen dichelierenden Reagenzien. Diese Polymeren sind beständiger gegen Hydrolyse als die monochelierten Polymere. Ihr Molekulargewicht liegt zwischen 450 und 2620 und sie verändern sich von niedrigschmelzenden, löslichen, thermisch unstabilen, glasigen Materialien zu unlöslichen Pulvern, die bis 360° stabil sind. Sterische Faktoren und Austausch von chelierten Liganden werden zur Erklärung dieses weiten Bereichs ihrer Eigenschaften genannt.
W. Eisenmann (Würzburg)

Steiner, R. F. (Naval Med. Res. Inst., Natl. Naval Med. Center, Bethesda, Md., USA). **Wasserstoffionen-Titrationskurve eines Polynucleotids, das zur Durchführung eines Helix-Knäuel-Übergangs in der Lage ist.** (J. Chem. Physics **32**, 215–221, 1959.)

Eine Theorie über den Verlauf der Wasserstoffionen-Titrationskurve von zweisträngigen helixförmigen Polynucleotiden wurde entwickelt, wobei vorausgesetzt wird, daß die beiden Stränge nicht miteinander identisch und sehr lang sind. Es wird gezeigt, daß die Bindung eines Protons die Spaltung von Wasserstoffbindungen zwischen den Nucleotidketten begünstigen muß, ebenso sollte demnach die Addition an eine Sequenz von gespaltenen Bindungen energetisch gegenüber der Bildung einer neuen Sequenz begünstigt sein.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Treloar, L. R. G. (Brit. Rayon Res. Assoc., Heald Green Labs., Wythenshawe, Manchester, Großbritannien). **Berechnung der Elastizitätsmoduln von Polymer-Kristallen. I. Polyäthylen und Nylon 66.** (Polymer **1**, 95–103, 1960.)

Diskutiert wird die Berechnung des *Young*-Modul E für die Richtung der Kettenachse des Kristalls eines linearen Polymers auf der Basis der Kraftkonstanten für das Strecken der Bindungen und die Deformation der Valenzwinkel. Frühere Behandlungen dieses Problems werden kritisiert. Die Werte von E für Polyäthylen- und Nylon-66-Kristalle sind 1,82 und 1,96 ($\times 10^{12}$ Dyn/cm^2). Die wesentliche Unsicherheit bei der Berechnung rührt vom Fehlen geeigneter Daten für die Kraftkonstanten her, besonders derjenigen für die Deformation der Valenzwinkel.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wada, A. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Ochanomizu Univ., Bunkyo-ku, Tokyo, Japan). **Dielektrische Eigenschaften von Polypeptidlösungen. I. Das elektrische Dipolmoment der α-Helix in Dioxan.** (J. Chem. Physics **29**, 674–675, 1958.)

Für das synthetische Polypeptid Poly-γ-benzyl-L-glutamat (Molekulargewicht 154000 nach Lichtstreuungsmessungen in Dioxan) wird in Dioxanlösung ein extrem hohes elektrisches Dipolmoment ($\mu = 1650 \pm 50$ D) beobachtet, das jedoch nicht in Widerspruch zur Annahme der α-Helixstruktur der Verbindung in diesem Lösungsmittel steht, vorausgesetzt, daß die die Helix stabilisierenden Wasserstoffbrücken nahezu parallel zu deren Achse stehen und alle die gleiche Richtung haben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wilski, H. (Farbwerke Hoechst AG. vorm. Meister, Lucius & Brüning Frankfurt/Main-Höchst). **Vernetzung von Polyäthylen mit UV-Licht.** (Angew. Chem. **71**, 612–618, 1959.)

Es wurde Polyäthylen mit UV-Licht unter Zuhilfenahme geeigneter Sensibilisatoren vernetzt und der Vernetzungsgrad nach einem neuartigen Verfahren, das auf der plastischen Veränderung des bestrahlten Materials bei erhöhter Temperatur unter Druck beruht, gemessen. Mit UV-Licht und geeigneten Sensibilisatoren lassen sich leicht 100 bis 200 Vernetzungen pro 10^5 C-Atome erreichen. So vernetztes Polyäthylen besitzt hervorragende Beständigkeit gegen heiße Lösungsmittel und gute Druckfestigkeit bei erhöhter Temperatur. Die beobachteten Erscheinungen werden theoretisch gedeutet. *W. Eisenmann* (Würzburg)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Gordon, M., C. S. Hope u. *L. D. Loan* (Arthur D. Little Res. Inst., Inveresk, Midlothian, Großbritannien). **Vorläufige Untersuchung einer Fließmethode zur Verfolgung von heterogener Polymerisation.** (Polymer **1**, 90–94, 1960.)

Eine von den Autoren entwickelte Fließapparatur zur Untersuchung der *Ziegler*-Polymerisation, die in Einzelheiten beschrieben wird, konnte mit befriedigendem Erfolg angewandt werden. Sie ermöglicht die Untersuchung der Reaktion von verschiedenen Monomersystemen an der gleichen Katalysatoroberfläche. Bei den durchgeführten Testexperimenten ergaben sich Schwierigkeiten hinsichtlich der Entfernung des gebildeten Polymers vom Katalysator sowie hinsichtlich der Aufrechterhaltung der Aktivität des Katalysators. Es zeigte sich, daß der durch den Katalysator ausgeübte Fließwiderstand ein empfindliches Maß für die Ablagerung des Polymers ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Goring, D. A. I. u. *C. C. Bryson* (Atlantic Regional Lab., Natl. Res. Council, Halifax, N. S., Canada). **Eine photoelektrische Methode zur Beobachtung der Sedimentation bei geringer Konzentration.** (J. Physic. Chem. **63**, 1026, 1959.)

Beschreibung einer einfachen Variation der *Spinco*-Modell *E*-Ultrazentrifuge, die die Beobachtung der Sedimentation über die Absorption des sichtbaren Lichtes unter Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers ermöglicht. Hiermit gelingt es, die Sedimentation solcher nicht im UV absorbierenden Makromolekeln, wie z. B. Natriumcarraghenat, dem aus dem Tang *Chondrus crispus* isolierten Natriumsalz eines Polygalactosesulfats, bei sehr niedrigen Konzentrationen in wäßrigem Medium zu verfolgen, wenn diese vorher durch Adsorption einer geringen Menge eines basischen Farbstoffes (z. B. Kristallviolett) angefärbt wurden. Im Falle des Na-Carraghenats liegt die untere Erfassungsgrenze der Methode bei einem Molekelverhältnis von Na-Carraghenat : Wasser $= 1:10^5$. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Leont'ev, E. A., V. M. Luk'janovič (Akad. d. Wissensch. der UdSSR, Inst. f. physik. Chemie, Moskau, UdSSR). **Technik der Präparation für die elektronenmikroskopische Untersuchung poröser und pulverförmiger Körper mit Hilfe der Replica-Methode.** (Žurnal fiz. chim. **32**, 1922–1925, 1958.)

Es wird eine allgemeine Methode für die Herstellung elektronenmikroskopischer Präparate (mit Pt schattierte Kohlenstoffpräparate) poröser oder pulverförmiger Substanzen beschrieben. Für lösliche Substanzen ist ein Einstufenverfahren geeignet, während unlösliche Stoffe ein Verfahren in zwei Stufen erfordern.
K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Schulz, G. (Berlin-Adlershof). **Eine Interferenzmikroskop-Schaltung für Absolutuntersuchungen im Auflicht.** (Optik **17**, 25–33, 1960.)

Eine Auflicht-Interferenzschaltung zur Untersuchung von Oberflächen wird beschrieben, die keine Vergleichsfläche benötigt. Der Vergleichsstrahlengang dieser Schaltung wird auch vom Objekt nicht beeinflußt. Sie benötigt nicht mehrere identische Objektive und ermöglicht dabei Beleuchtungs- und Beobachtungsaperturen bis zu etwa 0,5 für Trockensysteme. Dies ermöglicht Absolutuntersuchungen von Oberflächen, unabhängig von einer Vergleichsfläche und unabhängig von einer genauen Übereinstimmung mehrerer Objektive. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sutton, W. H. (Missile and Space Dept., General Electric Comp., Philadelphia, Pa., USA). **Apparat zur Messung der Wärmeleitfähigkeit keramischer und metallischer Materialien bis zu 1200°.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 81–86, 1960.)

Der zur Messung der Wärmeleitfähigkeit verwendete Apparat beruht auf der Methode der Wasserkalorimetrie, wobei die zu untersuchende Probe zwischen 2 Blöcken gleicher Art von bekannter Wärmeleitfähigkeit liegt. Die Genauigkeit beträgt zwischen 30 und 300° 1–3%, zwischen 300 und 1200° 3–10%. Die Werte für Tonerde (mit 25% Porosität), nichtrostenden Stahl, Kupfer und Graphit werden angegeben.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Tiselius, A. (Inst. of Biochem., Uppsala, Schweden). **Reinheit und Reinigung chemischer Substanzen.** (Roy. Inst. Chem., Lectures, Monogr. Rep. **1958**, Nr. 2, 1–20).

Übersichtsarbeit über die Möglichkeiten zur Bestimmung des Reinheitsgrades und zur Reinigung makromolekularer Substanzen, insbesondere solchen von biochemischer Bedeutung, wie Proteinen und Enzymen. Neben den klassischen Methoden (Kristallisation und Fällung) werden der gegenwärtige Entwicklungsstand, die verschiedenen Formen, Möglichkeiten und Erfolge von Elektrophorese, Chromatographie, Ultrazentrifugierung und Verteilung zwischen zwei Lösungsmittelphasen (Gegenstromverteilung und Verteilungschromatographie) kurz diskutiert. 44 Literaturzitate. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Buriuana, L. M. (Lab. de Biochim. animale, Fac. de Méd. Vét., Bucarest, Rumänien). **Bestimmung der Proteine der Milch mittels der Xanthoproteinreaktion.** (Lait **39**, 261–265, 1959.)

Die Leistungsfähigkeit der vom Verfasser früher ausgearbeiteten Methode zur colorimetrischen Bestimmung der Proteine der Milch unter Ausnützung der Xanthoproteinreaktion wurde hinsichtlich Empfindlichkeit und Exaktheit verbessert. Ihr Anwendungsbereich liegt bei Proteingehalten zwischen 0,5 und 5 mg in den Milchproben, wobei

die der *Kjeldahlschen* Methode entsprechende Analysengenauigkeit von ca. 0,1% erreicht wird. Es zeigte sich, daß sich in diesem Falle die gleiche photocolorimetrische Eichkurve verwenden läßt, da der Extinktionskoeffizient bei 430 mμ für alle Milchproteine (vor allem Casein, Lactalbumin und Lactoglobulin) praktisch gleich groß ist. Da kein quantitativer Zusammenhang zwischen Gehalt an der am stärksten gegen Nitrierung empfindlichen Aminosäure Tyrosin und der Extinktion der einzelnen nitrierten Proteine festzustellen war, wird vermutet, daß die Farbintensität nicht allein durch die chemische Zusammensetzung, sondern auch durch die physikalische Struktur der Proteinmolekeln bedingt sei.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Clasper, M., J. Haslam u. *E. F. Mooney* (Plastics Div., Imperial Chem. Industries Ltd., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Identifizierung von Nylon und verwandten Polymeren durch Papierchromatographie.** (Analyst **82**, 101–107, 1957.)

Beschreibung einer einfachen Methode zur quantitativen Bestimmung von Nylon und verwandten Polymeren. Diese beruht auf der Hydrolyse der Proben mit 50%iger HCl, Eindampfen der Lösungen bis zur Trockne, Lösen der Hydrolyseprodukte in Äthanol, anschließende papierchromatographische Trennung und Entwicklung mittels eines Gemisches aus *n*-Propanol und wäßriger NH_3-Lösung. Die Identifizierung der einzelnen Produkte erfolgt durch Beobachtung der Chromatogramme unter UV-Licht und durch die Verwendung von Ninhydrin- oder Methylrot-Pufferlösungen als Sprühreagenzien. Die Analysenergebnisse für eine Reihe handelsüblicher Nylonderivate [Nylon 6, Nylon 11, Nylon 610, Nylon 66/6 (60:40), Nylon 66/610 (40:60), Nylon 66/610/6 (40:30:30), Nylon 66/6/PACM 6 (1:1:1), Igamid U] sind tabellarisch zusammengestellt, ebenso die Angaben über das Verhalten der Hydrolyseprodukte (Adipinsäure, Sebacinsäure, Hexamethylendiamindihydrochlorid, p-Diaminocyclohexylmethan-dihydrochlorid, 5-Aminocapronsäure-hydrochlorid und 10-Aminoundecansäure-hydrochlorid) dieser Polymeren unter den Bedingungen des Testes. Weitere Angaben betreffen Beobachtungen mit nicht-handelsüblichen Nylonderivaten, wie z. B. Nylon 7, Methoxymethyl-Nylon, sowie mit dem Interpolymer Nylon 66/6 mit nur 5% Nylon-6-Gehalt (ist bereits nachweisbar) und mit Nylon 66/610/6, dem 14% eines Weichmachers (Santiciser 8 stört den Analysengang nicht) beigemischt war.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Voogt, P. (Unilever Res. Lab., Vlaardingen, Niederlande). **Die Anwendung von Ionenaustauschern bei der Waschmittelanalyse. 2.** (Recueil **78**, 899–912, 1959.)

Mit einer geeigneten Kombination von hintereinandergeschalteten Ionenaustauschern können Waschmittel-Mischungen in vier Fraktionen getrennt werden, und zwar in die Kationen, die starken Säuren wie z. B. Alkylschwefelsäuren, die Fettsäuren und die nichtionogenen Stoffe. Die am Ionenaustauscher adsorbierten starken Säuren können mit einer wäßrig-alkoholischen Natriumacetatlösung quantitativ eluiert werden. Nach Umwandlung der Na-Salze in die freien Säuren werden die langkettigen starken Säuren von der Essigsäure nach der „Ionenausschlußtechnik" getrennt. Im Waschmittel etwa vorhandener Harnstoff wird am ersten Ionenaustauscher adsorbiert und kann nach Eluierung bestimmt werden.

H. Lange (Düsseldorf)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Messwarb, G., E. Paschke u. *P. Seibel* (Farbwerke Hoechst AG. vorm. Meister, Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Höchst). **Verwendung verseifbarer Emulgatoren auf dem Kunststoffgebiet.** (Angew. Chem. **71**, 604–608, 1959.)

Für die vielfach vorteilhafte Emulsionspolymerisation benötigt man grenzflächenaktive Substanzen, deren Reste häufig noch die Eigenschaften des Endproduktes nachteilig beeinflussen. Es wurden daher eine Reihe von Emulgatoren entwickelt, die nach der Polymerisation verseift werden können und so manche Nachteile der bisher benutzten Substanzen vermeiden. Arbeitsmethoden und Ergebnisse werden dargelegt. Es konnten Polyvinylchloride und Vinylchlorid-Mischpolymerisate mit bemerkenswerten Eigenschaften erhalten werden. Die Anwendung der neuen Emulgatoren ist nicht auf das Gebiet der Hochmolekularen beschränkt.

W. Eisenmann (Würzburg)

b) Elastomere

Dolgoplosk, B. A., V. N. Reikh, E. I. Tinyakova, A. E. Kalaus, Z. A. Koryushenko und *E. G. Sladkevich* (Wissenschaftl. Forschungsinst. für synthet. Kautschuk der UdSSR). **Carboxylierter Kautschuk. 2. Eigenschaften der Vulkanisate.** (Rubber Chem. Technol. **32**, 328–336, 1959.)

Die mechanischen Eigenschaften von vulkanisierten Carboxylkautschukverbindungen in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Vulkanisationsmittel und Füllstoffen wurden untersucht. Die Vulkanisation kann durch Oxyde zweiwertiger Metalle – am besten eignen sich MgO und CaO – oder durch Schwefel und Beschleuniger erzielt werden. Es zeigte sich, daß die technischen und elastischen Eigenschaften von Carboxylkautschukvulkanisaten bei weitem die der synthetischen Kautschuktypen übertreffen. Schon eine Carboxylgruppe je 300 bis 400 Kohlenstoffatome verursacht eine beträchtliche Verbesserung. Ein Nachteil ist die Neigung der Carboxylkautschukmischungen zur Prävulkanisation. *H. Schaper* (Hannover)

Ecker, R. (Leverkusen). **Versuche zur Aktivierung heller Verstärkerfüllstoffe.** (Kautschuk und Gummi **12**, WT 351–WT 357, 1959.)

Vulkanisate mit Kieselsäure, Aluminium- oder Calciumsilicaten als Füllstoffe weisen einen geringeren Abriebwiderstand auf als solche mit hochaktiven Rußen. In Mischpolymerisaten aus Butadien/Styrol konnte bisher nicht annähernd der gleiche Verstärkungseffekt gefunden werden wie in Naturkautschuk und Perbunan N. Die vorliegenden Meßreihen zeigen nun, daß durch geeignete Vorbehandlung eine Aktivierung der hellen Füllstoffe und damit eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate bis zur Qualität der Rußvulkanisate möglich ist. Die günstigste Mischungstemperatur im Kneter liegt für Naturkautschuk bei 100°, für Cold Rubber bei 125°. Die Wirksamkeit des Füllstoffes hängt ab vom Grad der Bound Rubber Bildung im Kautschuk. Damit

erklärt sich der Einfluß der Kneter- und Lagerungstemperatur. Durch 5stündiges Tempern bei der Mischungstemperatur konnte sowohl beim Naturkautschuk als auch beim Cold Rubber eine beträchtliche Erhöhung des Abriebwiderstandes erreicht werden. Auch eine Lagerung von 24 Stunden bei 100° unter 2 atü Preßluft erwies sich als günstig. Eine Promotorwirkung zeigen Alterungsschutzmittel, Sulfenamide, Beschleuniger der Mercaptoklasse und organische Peroxyde. Der Einfluß dieser verschiedenartigen Substanzen wird gedeutet durch Entstehung chemischer Bindungen zwischen Kautschuk und Füllstoff über einen Radikalmechanismus. Die Verbesserung des gesamtelastischen Verhaltens der Vulkanisate wurde auch durch die Temperaturentwicklung beim Zermürbungsprozeß im *Goodrich*-Flexometer und durch die Ermüdungsprüfung nach *De Mattia* bewiesen.

H. Schaper (Hannover)

Erlich, A., M. K. Smith und *T. C. Patton* (Bayonne, N. J., USA). **Ricinuspolyole für Urethan-Schäume.** (Kautschuk und Gummi **12**, WT 358 bis WT 363, 1959.)

25 Ricinuspolyole wurden systematisch auf ihre Verwendbarkeit als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Urethan-Schäumen untersucht. Prepolymere lassen sich schnell herstellen; ihre Viskosität ist durch Mischen verschiedener Ricinuspolyole sehr gut regelbar. Grundsätzlich nimmt die Viskosität der Prepolymeren mit der Anzahl der primären und sekundären OH-Gruppen des Polyols zu. Ein Verhältnis von 2,5:1 für Isocyanat zu Hydroxyl erwies sich als zweckmäßig. Die erhaltenen Schäume wurden auf Schwindung, Wichte, Druckfestigkeit und Feuchtigkeitsalterung untersucht. Die gewonnenen Resultate zeigen eindeutig, daß Ricinuspolyole wirksame Urethan-Komponenten bilden können. Im Anhang ist eine Rezeptur für einen nichtschwindenden Polyurethan-Schaum auf Ricinuspolyol-Basis gegeben. Die Strukturformeln der Ricinuspolyole sind skizziert.

H. Schaper (Hannover)

Kainradl, P. und *F. Händler* (Forschungsabt. der Semperit, Österr. Amerikan. Gummiwerke AG., Werk Traiskirchen). **Untersuchungen über die Kerbzähigkeit von Vulkanisaten.** (Kautschuk und Gummi **11**, WT 336–WT 344, 1959.)

Der vorliegende Artikel ist die Fortsetzung von WT 284–WT 296, 1959. Die Zugfestigkeit und die Weiterreiß-Belastung von gekerbten Proben in Abhängigkeit von der Zerreißgeschwindigkeit wurden gemessen. Der Festigkeitswert fällt bis zu einer Dehnungsgeschwindigkeit von 10%/cm · sec auf ein Minimum und steigt bei größeren Geschwindigkeiten steil an. In ähnlicher Weise geht die Weiterreiß-Belastung durch ein Minimum. Der Anstieg der Kerbzähigkeitswerte ist besonders groß bei synthetischen Polymeren. Bei einer Prüfgeschwindigkeit von 18 m/sec erreichen sie ein Mehrfaches der Werte bei niederer Geschwindigkeit. In einer Bildserie von Filmaufnahmen wird das Ein- und Weiterreißen von Laufflächenproben bei hoher Klemmengeschwindigkeit demonstriert. Unregelmäßiges, knotiges Reißen bei rußgefüllten Vulkanisaten und ein „sägezahn"-förmiges Kraft/Zeit-Diagramm werden durch Umorientierung des Materials während der Dehnungswirkung erklärt. Das Material wird anisotrop und der Widerstand gegen das Weiterreißen richtungsabhängig. Bei den hohen Klemmengeschwindigkeiten ist nicht genügend Zeit für eine Orientierung, und die Probe wird zum glatten Reißen gezwungen. Erhöhte Temperatur bewirkt eine Herabsetzung der Festigkeit bei jeder Klemmgeschwindigkeit. Je nach den Prüfbedingungen läßt sich für jedes Material ein Gebiet des knotigen und des glatten Reißens finden. Zur Erklärung der Änderung der Festigkeits- und Kerbzähigkeitswerte mit der Geschwindigkeit und der Temperatur können Orientierung und Kristallisation bei hoher Dehnung und der Fließprozeß herangezogen werden.

H. Schaper (Hannover)

Railsback, H. E., W. T. Cooper und *N. A. Stumpe* (Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Okla., USA). **Mischvulkanisate aus cis-Polybutadien und Naturkautschuk.** (Rubber and Plastics Age **39**, 867–874, 1958; vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 308–319, 1959.)

Die mechanischen Eigenschaften von Vulkanisaten aus Mischungen von cis-Polybutadien und Naturkautschuk verschiedener Zusammensetzung wurden gemessen und aufgetragen. Verschnitte im Verhältnis 1:1 sind gleichwertig mit Naturkautschukvulkanisaten. Die physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Beschleuniger, Schwefelmenge und Vulkanisationstemperatur wurden ermittelt. Der Modul, die Zughärte und die Shore-Härte sind groß. Die Mischungen lassen sich technisch gut verarbeiten. Abnutzungsversuche mit Pkw-Reifen haben die ausgezeichnete Verwendbarkeit von Verschnitten dieser Art erwiesen. Sie zeigen außergewöhnlich großen Widerstand gegen Abrieb und Cracken. Zur Zeit dieser Arbeit liefen noch Straßenprüfungen mit schweren Lastwagenreifen. Es scheint, daß die Verschnitte für diesen Zweck geeigneter sind als Vulkanisate aus Naturkautschuk allein. Falls dies bestätigt wird, kann die Abhängigkeit der Kautschukindustrie vom Naturkautschuk merklich vermindert werden.

H. Schaper (Hannover)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Benerito, R. R., R. J. Berni u. *T. F. Fagley* (Southern Reg. Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Herstellung und Hydrolysegeschwindigkeit von Perfluorestern der Cellulose.** (Textile Res. J. **30**, 393–399, 1960.)

Cellulose wurde in Dimethylformamid unter Verwendung tertiärer aromatischer Amine als Katalysatoren mit den Chloriden von Perfluorbuttersäure und Perfluoroctansäure umgesetzt, wobei wasser- und ölabstoßende Produkte erhalten wurden, die sowohl waschbeständig wie auch gegen chemische Reinigung beständig waren. Die hydrolytische Spaltung der gebildeten Celluloseester wurde untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Conrad, C. M., D. J. Stanonis, P. Harbrink u. *J, J. Creely* (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA.) **Durch Cyanoäthylierung von Baumwollgarnen herbeigeführte Änderungen in Feinstruktur und mechanischen Eigenschaften. 1. Mitt.: Behandlung ohne Spannung.** (Textile Res. J. **30**, 339–348, 1960.)

Oberhalb des Substitutionsgrades 1,1 nimmt der (röntgenographisch ermittelte) kristalline Anteil (unter Abnahme des spezifischen Gewichts) rasch ab und ist beim Substitutionsgrad 2 ver-

schwunden. Gleichzeitig sinkt die Zerreißarbeit, um bei weiterer Steigerung des Substitutionsgrades wieder steil anzusteigen und wiederum abzufallen (Maximum etwa beim Substitutionsgrad 2,2).

Das durch Substitution völlig amorph gewordene Material kann durch Tempern (bei um so niedrigerer Temperatur, je höher substituiert ist) in das Kristallgitter der Cyanoäthylcellulose übergeführt werden. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Haly, A. R. u. *M. Feughelman* (C.S.I.R.O. Wool Res. Labs., Div. of Textile Physics, Ryde, N.S.W., Australien). **Superkontraktion und Verhalten bei der Fixierung von veredelten Wollfasern.** (Textile Res. J. **30**, 365–372, 1960.)

Die Geschwindigkeit der Superkontraktion in ungepufferten Lithiumchloridlösungen sowie die Geschwindigkeit der Fixierung in kochendem Wasser wird durch Thioglykolsäure oder Peressigsäure erhöht, durch Jodierung oder durch Einwirkung von *Van Slykes* Reagenz erniedrigt; durch Bestrahlung mit kurzwelligem UV werden beide Geschwindigkeiten erhöht, ohne daß Thyrosin frei wird; Cystin wird nur in geringen Mengen frei. Nach Erreichung des Gleichgewichts vermindert UV-Bestrahlung das Ausmaß der Superkontraktion allmählich. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Krasny, J. F. u. *H. E. Harris* (Harris Res. Lab. Inc., Washington, D. C., USA). **Der Einfluß der Faserkennzahlen auf die Wasch- und Haltbarkeitscharakteristik von Wollgeweben.** (Textile Res. J. **30**, 234–236, 1960.)

Untersucht wurde der Einfluß des Faserdurchmessers, der Stapellänge und der Faserkräuselung auf Relaxation, Schrumpfung und Faserigwerden der Gewebe beim Waschen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

McDonald, A. W., G. C. Humphreys u. *J. N. Grant* (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Physikalische Eigenschaften chemisch veredelter Baumwollen. 5. Mitt.: Auswirkungen der Aminierung.** (Textile Res. J. **30**, 312–317, 1960.)

Für die Aminierung wurde das von *Guthrie* (Text. Res. J. **17**, 625–629, 1947) und *Reeves* (Text. Res. J. **23**, 522–527, 1953) beschriebene Verfahren benutzt. Es besteht in einem Ersatz von Hydroxylgruppen durch Aminoäthylgruppen, wobei die Dichte der Cellulose abnimmt und der Gleichgewichtswassergehalt zunimmt. Bezüglich der Änderungen der textilmechanischen Eigenschaften verhielten sich die 6 verschiedenen untersuchten Baumwollarten sehr unterschiedlich. Die Garnreißfestigkeit nahm in fünf Fällen zu, während die Bündelreißfestigkeit abnahm und die Einzelfaserfestigkeit sich nicht wesentlich änderte. Hierfür ist hauptsächlich die quellungsfördernde Wirkung der Agenzien verantwortlich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

McPhee, J. R. (Div. of Text. Ind., Wool Res. Labs. Commonwealth Sci. and Ind. Res. Organization, Geelong, Australien). **Umsetzung von Wolle mit oxydierenden Agenzien in konzentrierten Salzlösungen.** (Textile Res. J. **30**, 349–357, 1960.)

Die Untersuchungsergebnisse sprechen dafür, daß der Angriff an den Disulfidbindungen für die Unterbindung der Schrumpfung wesentlich, wenn auch nicht allein hinreichend ist. Führt man die zur Erreichung der Schrumpfechtheit erforderliche Oxydation in konzentrierten Lösungen bestimmter Salze aus, so wird nicht nur ein besserer Effekt erzielt, sondern auch der Abbau vermieden. Mitunter werden besonders günstige Wirkungen erzielt, wenn man auf die Oxydation eine Reduktion folgen läßt. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

McPhee, J. R. (Div. of Text. Ind., Wool Res. Labs. Commonwealth Sci. and Ind. Res. Organization, Geelong, Australien). **Unschrumpfbarmachen von Wolle mittels neutralen Permanganats oder angesäuerter Bromate in konzentrierten Kochsalzlösungen.** (Textile Res. J. **30**, 358–365, 1960.)

Für das kontinuierlich sowie für das diskontinuierlich auszuführende Schrumpfechtmachen von Wolle wird einerseits eine Oxydation mit neutralen Permanganatlösungen, andererseits eine solche mittels angesäuerter Bromatlösung, jeweils bei Sättigung mit Kochsalz, vorgeschlagen (nachdem eine Reihe von verschiedenen Methoden verglichen worden sind). In letzterem Fall findet eine gleichmäßige Chlorierung statt; es ist aber eine reduktive Nachbehandlung zu empfehlen. Die Permanganatbehandlung ist ohne analytische Kontrolle und ohne Geruchsbelästigung ausführbar.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Porter, B. R., J. H. Carra, V. W. Tripp u. *M. L. Rollins* (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Einwirkung von Cellulase auf die Mikrostruktur von Baumwollfaser. 1. Mitt.: Abbau durch Cellulase in Filtraten aus wachsenden Mikroben.** (Textile Res. J. **30**, 249–258, 1960.)

Verdünnte Auszüge aus Kulturen von Myrothecium verrucaria bewirken eine hydrolytische Querspaltung der Mikrofibrillen, die elektronenmikroskopisch (z. T. auch mit normalen optischen Mitteln) sichtbar gemacht werden kann und zu einem starken Absinken der Reißfestigkeit führt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Porter, B. R., J. H. Carra, V. W. Tripp u. *M. L. Rollins* (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Einwirkung von Cellulase auf die Mikrostruktur von Baumwollfasern. 2. Mitt.: Abbau während des Wachstums celluloselösender Mikroorganismen.** (Vergleiche vorstehenden 1.Teil). (Textile Res. J. **30**, 259–267, 1960.)

Außer Kulturen von *Myrothecium verrucaria* werden auch Kulturen von *Cellvibrio fulvus* zum enzymatischen Abbau von Cellulose benutzt, jedoch im Gegensatz zu dem Verfahren des 1. Teils dieser Arbeit nicht in Form von Auszügen, sondern man läßt die Mikroben direkt auf Baumwolle bzw. regenerierter Cellulose wachsen und verfolgt den Abbau mittels des Elektronenmikroskops und an Hand des Festigkeitsverlustes. Die elektronenmikroskopisch sichtbaren Zerstörungen sind viel intensiver als die bei Verwendung von Kulturauszügen beobachtbaren. Schließlich bleiben nur noch kleine Fibrillenfragmente zurück. Während der enzymatische Abbau mittels Bakterien (Cellvibrio fulvus) zunächst longitudinale Sprünge auf der Faseroberfläche hervorruft, entstehen durch die Einwirkung des Schimmelpilzes Myrothecium verrucaria vorwiegend Querrisse.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Reeves, W. A., R. M. Perkins u. *L. H. Chance* (South. Region. Res. Lab., New Orleans, La., USA). **In verschiedenen Stadien der Faserquellung vernetzte Baumwolle.** (Textile Res. J. **30**, 179–192, 1960.)

Untersuchungsgegenstand ist mit Formaldehyd (bei Benutzung von HCl als Katalysator) vernetzte Baumwolle. Geprüft wird die Abhängigkeit des Quellvermögens nach der Vernetzung vom Quellungszustand im Zeitpunkt der Vernetzung bzw. vom Wassergehalt des benutzten Lösungsmittels.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tesoro, G. C., J. P. Stevens u. Co., Inc., Farfield, N. J., USA). **Die Vernetzung von Baumwollcellulose mit Hilfe von quaternären Ammoniumderivaten von Bis-chlormethyläthern.** (Textile Res. J. **30**, 192–201, 1960.)

Die zur Vernetzung verwendeten Agenzien sind Derivate von Diolen verschiedener Kettenlänge und verschiedener chemischer Konstitution. Vergleichshalber wurden auch monofunktionelle Verbindungen benutzt. Der Zusammenhang zwischen dem Bau der Diole und den Eigenschaften der Vernetzungsprodukte wurde untersucht.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Laible, R. C. u. *L. I. Weiner* (Textile, Clothing and Footwear Div., Headquarters Quartermaster Research and Engineerin Command, Natick, Mass., USA). **Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet synthetischer Fasern in Rußland und den Satellitenstaaten.** (Textile Res. J. **30**, 239–248, 1960.)

In den sowjetischen Ländern werden einige Faserarten hergestellt, die man im Westen nicht kennt: *Enant*, ein Polyamid aus Aminoonenanthsäure mit dem Schmelzpunkt 225° (dessen N- und C-Gehalt jedoch unter den theoretischen Werten liegt), welches abgesehen von seinen besonders guten textilmechanischen Eigenschaften (auch bei hohen Temperaturen) als sehr beständig gegen ultraviolettes Licht gilt. Fäden aus einem andern Polyamid namens *Pelargon* werden aus Aminopelargonsäure hergestellt und sind besonders gegen dynamische (periodische) Beanspruchung viel beständiger als solche aus Polycaprolactam. *Ftorlon*, eine fluorhaltige Faser unbekannter Zusammensetzung, scheint zwar weniger temperaturbeständig zu sein als *Teflon*, dafür aber eine größere Beständigkeit gegenüber Chemikalien zu haben, ebenso eine höhere Reißfestigkeit; sie ist in einigen Lösungsmitteln löslich und daher besser verspinnbar als *Teflon*. *Nitron* bzw. *Nitrolon* entspricht in seiner chemischen Zusammensetzung etwa dem *Orlon*. Das säure- und alkalibeständige *Saniv* ist ein Copolymer aus Acrylnitril und Vinylidenchlorid mit höherer Licht- und Wärmebeständigkeit als Ftorlon. *Soviden* entspricht etwa dem *Saran*. Vitinron ist eine durch Zumischung von Nitrocellulose hinsichtlich Anfärbbarkeit und Wasseraufnahme sowie Schrumpfanfälligkeit verbesserte Polyvinylchloridfaser. *Deirin*, eine Faser aus Polyformaldehyd, entspricht vielleicht in ihrer chemischen Zusammensetzung dem von Dupont hergestellten Delrin. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Conner, C. J., N. A. Reeves u. *L. H. Chance* (South. Region. Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Neue Siliconmischung für eine beständige wasserabstoßende Ausrüstung von Baumwolle.** (Textile Res. J. **30**, 171–178, 1960.)

Eine gegen Seifen und Waschmittel beständige Präparation wird durch gleichzeitige Polymerisation von Tetravinylsilan und Methylhydrogensiloxan gewonnen. Sie kann als wäßrige Emulsion oder besser mittels organischer Lösungsmittel aufgebracht werden. Eine Vorbehandlung der Baumwolle mit Zirkonsalz und Natriumhydroxyd verbessert die Wirkung. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Chance, L. M., R. M. Perkins u. *W. A. Reeves* (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Reaktionsprodukte aus Aldehyden und Äthylenimin als Ausrüstungsmittel für Baumwollgewebe.** (Textile Res. J. **30**, 305–311, 1960.)

Die benutzten Aldehyde waren Glyoxal, Glutaraldehyd, Acroleïn und Crotonaldehyd. Die gemäß den ausführlich angegebenen Verfahrensvorschriften behandelten Gewebe erhielten durch die Behandlung eine schwach hellbraune Färbung; die Anfärbbarkeit durch Küpenfarbstoffe war normal. Baumwollgewebe, die mit Acrolein und Äthylenimin unter Mitverwendung von etwas Octadecyläthylenharnstoff behandelt waren, besaßen eine besonders gute Knitterechtheit bei gutem Griff, guter Reißfestigkeit nach *Elmendorf* und mäßiger Steifheit. Die Präparation war sehr waschbeständig. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Galligan, J. u. *A. M. Sookne* (Harris Res. Lab., Washington, D. C., USA). *J. T. Adams* jr., *H. Guest* u. *G. H. Lourigan* (Union Carbide Chem. Comp. (South Charleston, W. Va., USA). **Neue Entwicklungen in der Waschbeständigkeit und Haltbarkeit verbessernden Ausrüstung von Baumwolle mit Hilfe von Epoxyden.** (Textile Res. J. **30**, 208–222, 1960.)

Die Ausrüstung mit Epoxyden vermindert im allgemeinen die Chloraufnahme und verbessert die Waschbeständigkeit. Im übrigen verhalten sich die einzelnen Epoxyde äußerst unterschiedlich; besonders wirksam ist Vinylcyclohexendioxyd. Auch mit 1,1,3-Tris-(2,3-epoxypropoxy)-butan, dessen Acetalbindung durch Säure leicht gespalten wird, wurden Versuche durchgeführt, die die Bedeutung der Vernetzung besonders deutlich machen.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rath, H., E. Herbolsheimer u. *S. Stapf* (Deutsches Textil-Forschungsinstitut, Reutlingen). **Der Mechanismus der Harzablagerung in Baumwolle.** (Textile Res. J. **30**, 201–207, 1960.)

Es wird die Theorie vertreten, daß für den Einbau der Harz-Vorkondensate in die Faser Diffusionsvorgänge bzw. der Ersatz des Quellungswassers durch solche Vorkondensate maßgeblich und daher die Anwendung von Druck zwecklos ist. Durch Experiment wird gezeigt, daß Aufsprühen bzw. Eintauchen völlig ausreicht.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

White, H. J., jr. (Text. Res. Inst., Princeton, N. J., USA). **Einige theoretische Erwägungen zum Färben von Celluloseacetat mit Dispersionsfarbstoffen.** (Textile Res. J. **30**, 329–338, 1960.)

Dispersionsfabrstoffe gelangen wahrscheinlich nicht durch den Einfluß der Mischungsentropie an die einzelnen Segmente der Cellulose-zweieinhalbacetat-Makromoleküle, zumindest nicht bei den üblichen Färbetemperaturen; vermutlich existieren in Fasern aus Cellulosezweieinhalbacetat bevorzugte Stellen sowohl für die Lösungsmittel- wie für die Farbstoffaufnahme.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Argon, A. S., Y. Hori und *E. Orowan* (Dept. of Mechan. Engng., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Druckfestigkeit von Glas.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 86–96, 1960.)

Mittels eines Monotron-Druckhärteprüfers wurde geprüft, bei welcher Belastung die Rißbildung bei verschiedenen Gläsern eintritt. Die Trägerplatte der Apparatur enthält ein Glasfenster, das eine mikroskopische Beobachtung von unten her gestattet. Mit flachem Druckstempel (1 mm Durchmesser) entsteht ein System ringförmiger Bruchrisse („Hertz-Fractures"), deren Sichtbarmachung durch Anätzen beschrieben wird. Es werden Druckfestigkeiten bis zu 300000 lb/sq. in. gefunden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Economos, G. und *T. R. Clevenger*, jr. (Lab. for Insultation Res., Massachusetts Inst. of Technology Cambridge, Mass., USA). **Magnetkeramik. 7. Einfluß der Teilchengröße von Eisenoxyd auf die Nickelferritbildung.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 48 bis 52, 1960.)

Mittels eines Kompensionsspulenmagnetometers wurde das Ausmaß der Bildung von Nickelferrit aus Eisenoxyden verschiedener Korngröße (10–10^{-1} μ) und Nickeloxyd konstanter Korngröße zwischen 600 und 1100° bestimmt. Die Berechnung der Aktivierungsenergie geschah nach der Gleichung von *W. Jander* (Z. anorg. allg. Chem. **163**, 1, 1927). Obgleich danach die Aktivierungsenergie von der Korngröße abhängig sein sollte, ergab sich, daß dies nicht der Fall ist, und daß die *Jander*sche Gleichung den Reaktionsmechanismus nicht genau wiedergibt. Die Reaktion ist vielmehr abhängig vom Oberfläche/Volumen-Verhältnis. Die nicht sehr eindeutigen Resultate lassen vermuten, daß auch noch andere Faktoren, wie Teilchengrößenverteilung, Packungsdichte, Kristallform, Herstellungsart und Verunreinigungen einen Einfluß auf die Bildung des Ferrites haben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Schatt, W. und *D. Schulze* (Deutsches Amt für Material- und Warenprüfung, Magdeburg, und Inst. für angew. Physik der Reinststoffe, Dresden). **Einige elektronenmikroskopische Beobachtungen an „freien" Sinterkorundoberflächen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **36**, 364–367, 1959.)

An elektronenmikroskopischen Aufnahmen (bis 10700fach) wird gezeigt, daß Ober- und Bruchflächen von Sinterkorund (Sintertemperatur 1730°) eine polyedrische Terrassenstruktur aufweisen, die auf einen Materialtransport während des Sinterns zurückgeführt wird. Die Terrassenstruktur ist mit Kornwachstum verbunden und wird einem fortgeschrittenen Sinterstadium zugeordnet.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Tilton, L. W. (Nat. Bur. of Standards, Washington, D. C., USA). **Strukturelle und thermische Ausdehnungen in binären Alkalisilicatgläsern.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 9–17, 1960.)

Die Volumenänderungen von SiO_2-Glas durch Zufügung von Oxyden können bedingt sein durch Ausdehnung des Netzwerkes infolge der zugebrachten Oxydvolumina, aber auch durch Veränderung der Si—O—Si-Bindungswinkel von 180°. Für diesen letzteren Fall kann das Glasvolumen (V_G) berechnet werden nach $V_G = S_m V_S + R_m V_R$, wobei S_m und R_m die Molenbrüche von SiO_2 bzw. nichtsilicatischem Anteil, V_S das Partial-Molvolumen von SiO_2 und V_R das der Netzwerkwandler ist. Gegenüber dem ursprünglichen Volumen kann V_G als Maßstab für die Durchdringung des Netzwerkes mit dem Wandler betrachtet werden. Verf. bringt diese Verhältnisse in Zusammenhang mit seiner „Vitron-Theorie" (J. Res. Nat. Bur. Stand, **59** [2] 139, 1957) und stellt fest, daß ein SiO_2-Glas zusammengesetzt ist aus 28 Mol.-% SiO_2 in Form von Vitronen (d = 1,95 mit 62% großen, regelmäßigen Hohlräumen, und zwar einen auf je 5 Mole SiO_2) und 72% eines gestörten, tetraedrischen Netzwerkes (d = 2,30 mit 56% kleinen und unregelmäßigen Hohlstellen), so daß sich die durchschnittliche Struktur des SiO_2-Glases mit d = 2,20 und 58% Hohlräumen ergibt. Die Vitronen sind submikroskopische, nichtkristalline SiO_2-Gebilde (clusters) mit regelmäßiger Struktur, die selbst bei sehr hohen Temperaturen als „eingefrorene" Charakteristika von SiO_2-Glas angesehen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Warshaw, I. (Glass Res. Lab., Pittsburgh Plate Glass Comp., Harmarville, Pa., USA). **Strukturfolgerungen aus der Elektronenmikroskopie von Glasoberflächen.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 4–9, 1960.)

Mit Hilfe von Pt/C-Matrizen von Bruch- und polierten Oberflächen verschiedener Gläser wird in einer Reihe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen (150000fach) gezeigt, daß die Gläser Inhomogenitäten in der Größenordnung von 20 bis 250 Å enthalten, die weder von der elektronenmikroskopischen Experimentiertechnik, noch von der Reaktion der Gläser mit der Luftfeuchtigkeit herstammen, sondern eine strukturelle Eigenschaft der Glasmasse sind. Diese Inhomogenitäten erteilen der Glasoberfläche eine körnige bis pustelige Struktur und bestehen wahrscheinlich aus Massebezirken mit zufällig variierenden Bindungskräften bzw. Bindungsfestigkeiten. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

West, R. R., R. E. Gould, L. B. Coffin und *J. F. Lux* (Dept. of Res. State Univ. of New York Coll. of Ceramics of Alfred Univ. u. Buffalo China Inc., USA). **Eine Methode zur hochintensiven Aufbereitung von Ton.** (Ceram. Bull. **39**, 1–6, 1960.)

Während der physikalische Zustand eines Tonschlickers, gemahlen in Mühlen vom Typus Kugel-, Propeller- oder Kolloidmühle sich nicht wesentlich voneinander unterscheidet, weicht er durch die Mahlung in einer Hochintensivmühle (*Kady*-Mill, Cinetic Dispersion Comp., Buffalo, N. Y.) erheblich davon ab. Die Kaolinitplättchen werden nur auseinander geschert, aber nicht zerrissen. Ferner werden die Montmorillonit-Verunreinigungen, die durch die elektrische Ladung der Kaolinitplättchen basal festgehalten werden, entfernt. Dadurch werden Viskosität, Plastizität und Filtrierbarkeit des Schlickers konstant günstig verändert. Untersucht wurden Kentucky- und Ozark-Ton und ein englischer Kaolin, ersterer mit 3–5% Montmorillonit. Die Aufspaltung der Kaolinitplättchen kann so weit gehen, daß sie im Elektronenmikroskop kaum mehr sichtbar sind und kein Elektronenbeugungsbild mehr ergeben. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Acimovic, S. (Beograd, Jugoslawien). **Elektropolieren von Kohlenstoff-Stählen.** (Werkst. u. Korrosion **10**, 373–375, 1959.)

Mit C-Stählen mit verschiedenem C-Gehalt wurden nach unterschiedlicher Wärmebehandlung mit zwei Standard-Elektrolyten Elektropolierversuche durchgeführt. Da diese Ergebnisse nicht befriedigten, wurden gleiche Elektropolierversuche mit einem modifizierten Standard-Elektrolyten (H_2SO_4-H_3PO_3-CrO_3-$FeSO_4$-CH_3COOH) durchgeführt. Hierbei wurden vollständig glänzende Oberflächen erzielt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Bichsel, H. (Forschungsinst. der Aluminium-Ind. AG. Neuhausen am Rheinfall, Schweiz). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen des Subkorngefüges in Reinstaluminium.** (Metall **14**, 196 bis 201, 1960.)

Mittels des elektronenmikroskopischen Durchstrahlverfahrens wurde die Subkornstruktur von walzharter und verschieden getemperter Reinstaluminiumfolie untersucht. Die Subkornzahl, welche für die walzharte Folie etwa 600000/mm² beträgt, nimmt mit steigender Glühtemperatur ab.

Eine in der Literatur oft als Subkörner bezeichnete Zellstruktur, die nach dem chemischen Glänzen mit dem Alcoa-R-5-Bad entsteht, wird diskutiert. Es wurde nachgewiesen, daß diese aus lokalen Ätzgrübchen entsteht, jedoch mit der Subkornstruktur nicht unmittelbar zusammenhängt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Böhm, H. (Metall-Lab d. Metallges. AG, Frankfurt a. M.). **Die diskontinuierliche Ausscheidung.** (Metall **13**, 929–939, 1959.)

An Hand von 87 Schrifttumsnachweisen wird versucht, eine zusammenfassende Darstellung der diskontinuierlichen Ausscheidung zu geben. Nach einer Beschreibung der diskontinuierlichen Ausscheidung wird auf die Keimbildung, das Wachstum der Ausscheidungen, das kinetische Gesetz der Ausscheidung, den Einfluß der Verformung sowie auf die Änderung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften im einzelnen eingegangen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Borchers, H. u. *J. Gumper* (Inst. f. Metallurgie u. Metallkde. d. TH München). **Untersuchungen von Gefüge und Härte sauerstofffreien Kupfers während der Rekristallisation.** (Metall **13**, 1010 bis 1016, 1959.)

An gewalzten 0,5 mm dicken Blechen aus sauerstofffreiem Kupfer mit Verformungsgraden von 0 bis 95% in Zeiten von 2 sec bis zu einer Stunde nach schneller Erhitzung auf Temperaturen von 200° bis 1000° in Salzbädern wurden Gefüge und Härte untersucht. Die Ergebnisse wurden in Rekristallisationstabellen, Rekristallisationsdiagrammen und einer neuartigen Tabelle nach *Borchers* und *Jordan* (Metall **13**, 12–19, 1959) dargestellt, die die Zeiten bis zum Erreichen bestimmter Korngrößen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Verformungsgraden angeben. Der zeitliche Ablauf der Rekristallisation wird erörtert, und Sonderheiten im kritischen, mittleren und hohen Verformungsbereich werden behandelt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Lowicki, N. (Duisburg-Hamborn). **Zur Staubsinterung bei der Wirbelschichtröstung.** (Erzmetall **12**, 497–505, 1959.)

Die Staubsinterung bei der Wirbelschichtröstung von Feinkiesen unter Kornvergrößerung der Feinstäube findet bei Temperaturen um bzw. oberhalb 1000° im Gasraum des Ofens statt. Aus Untersuchungen im System Eisen-Sauerstoff-Schwefel, die mit Hilfe des Schmelzmikroskopes im Bereich der Isothermen von 1000–1300° erfolgten, und aus theoretischen Überlegungen über den physikalischen Ablauf ergibt sich, daß an der Staubsinterung im Ofenraum die Korngrößen bis max. 0,3 mm, vorwiegend bis 0,2 mm, teilnehmen. Dies wird durch praktische Betriebsergebnisse bestätigt. Wesentlich für die Bildung von im Bereich von 1000–1100° schmelzenden Eisenoxyd-Eisensulfid-Verbindungen ist ein Schwefelgehalt zwischen 18–30%. *F. Peters* (Hagen/W.)

Schilling, W. u. *H. Paschedag* (Entwicklungslab. d. *Osram* GmbH., Herbrechtingen/Württ.). **Übergang vom plastischen zum spröden Verhalten bei dünnen Wolframdrähten.** (Metall **14**, 23–25, 1960.)

Beschrieben wird ein Verfahren zur Prüfung des Verhaltens dünner Wolframdrähte bei einer Biegeverformung.

Alle Wolframdrähte zeigen in einem engen Temperaturbereich einen Übergang vom spröden zum duktilen Verhalten. Bei Drähten mit Fasertextur liegt diese Übergangstemperatur T_v unter 0°, bei rekristallisierten Drähten bei 150–400°. Langkristalline Drähte haben eine niedrigere T_v als kleinkristalline. *F. Peters* (Hagen/W.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Sachkel'djan, B. N. (Polygraph. Inst., Moskau, UdSSR). **Zur Frage der Stabilisierung von Ruß-Suspensionen in Mischungen von Vaselinöl und trocknenden Ölen.** (Kolloidnyj Žurnal **20**, 498 bis 501, 1958).

Die drucktechnischen Eigenschaften von Druckfarben stehen in engem Zusammenhang mit deren Viskositätsverhalten, das seinerseits besonders durch die Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen am Pigment, welche Strukturisierung und Agglomerierung des Pigments verhindern, bestimmt wird. Suspensionen von Ruß in Mischungen von Vaselinöl und polymerisierten trocknenden Ölen verlieren die ihnen eigene Strukturviskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten und fließen dann wie *Newton*sche Flüssigkeiten. Der Wert der relativen Viskosität am Übergangspunkt ist bei Suspensionen in reinem Vaselinöl am größten; er wird bei zunehmendem Gehalt an polymerisiertem trocknendem Öl kleiner, um bei Mischungen mit 30 und mehr % an letzterem einem Grenzwert zuzustreben. (Die Rußkonz. wurde hierbei konstant gehalten.) Bei der genannten Konzentration an trocknendem Öl ist offenbar maximale Schutzkolloidwirkung erreicht. *K.-C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

NEUERSCHEINUNGEN 1960

LEHRBÜCHER UND PRAKTIKA

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie
Von H. Ulich †
12./13. Auflage von W. Jost-Göttingen
XVI, 420 Seiten mit 113 Abb. und 63 Tab. 1960. Ganzleinen DM 18,—

Einführung in die Stöchiometrie
Von P. Nylén-Stockholm und N. Wigren-Linköping
8./9. Auflage. XI, 239 Seiten mit 580 Aufgaben und Lösungen. 1960. Kartoniert DM 20,—

CHEMIE

Destillation im Laboratorium
Extraktive und azeotrope Destillation
Von H. Röck-Trostberg/Obb.
(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 5)
XIII, 164 Seiten mit 65 Abb. und 24 Tab. 1960. Kartoniert DM 26,—

Das Licht im Grundsystem des Kohlenhydratstoffwechsels
Ein Beitrag zur Chemie des angeregten Wasserstoffs
Von R. Schenck-Aachen
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 67)
Etwa XIII, 135 Seiten mit 19 Abb. und 17 Tab. 1960. Ganzleinen ca. DM 38,—

Anorganische Dispersoide
Ergänzt durch Referate über ausgewählte Biokolloide
(Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft, Band 19)
Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 169
IV, 180 Seiten mit 209 Abb. und 27 Tab. 1960. Kartoniert DM 26,—

PHYSIK

Einführung in die Halbleiterphysik
Von H. Müser-Frankfurt a. M.
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 68)
XVI, 237 Seiten mit 35 Abb. und 2 Tab. 1960. Ganzleinen DM 43,—

TECHNOLOGIE

Strahlenkonservierung und Kontamination von Lebensmitteln
Von J. Kuprianoff-Karlsruhe und K. Lang-Mainz
(Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Band 3)
XVI, 297 Seiten mit 35 Abb., 1 Schema und 145 Tab. 1960. Ganzleinen DM 64,—

Veränderungen der Nahrung durch industrielle und haushaltsmäßige Verarbeitung
Vorträge und Diskussionen des 3. Symposions zu München 1959 unter der Leitung und mit einem Vorwort von K. Lang-Mainz
(Wissenschaftliche Veröffentlichungen der Deutschen Gesellschaft für Ernährung, Band 5)
XI, 244 Seiten mit 40 Abb., 1 Schema und 52 Tab. 1960. Kartoniert DM 45,—

BIOLOGIE

Grundlagen der Insektenpathologie
Viren-, Rikettsien- und Bakterien-Infektionen
Von A. Krieg-Darmstadt
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 69)
VIII, 304 Seiten mit 33 Abb., 3 Schemata und 6 Tab. 1960. Ganzleinen ca. DM 62,—

IMMUNOLOGIE

Immunohämatologie
Von F. Scheiffahrt-Erlangen
(Fortschritte der Immunitätsforschung, Band 3)
Etwa XII, 160 Seiten mit 36 Abb. 1960. Kartoniert ca. DM 34,—

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

FREE IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten. 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany